

Université de Montréal

**Caratérisation de la surface d'énergie potentielle des matériaux complexes et son
application sur la cinétique du S_iO_2/Si**

par
Kokou Gawonou N'TSOUAGLO

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en physique

Décembre, 2014

© Kokou Gawonou N'TSOUAGLO, 2014.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Caratérisation de la surface d'énergie potentielle des matériaux complexes et son
application sur la cinétique du SiO_2/Si**

présenté par:

Kokou Gawonou N'TSOUAGLO

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Michel Côté,	président-rapporteur
Normand Mousseau,	directeur de recherche
François Schiettekatte,	membre du jury

Mémoire accepté le:

RÉSUMÉ

Dans ce rapport de mémoire, nous avons utilisé les méthodes numériques telles que la dynamique moléculaire (code de Lammmps) et ART-cinétique. Ce dernier est un algorithme de Monte Carlo cinétique hors réseau avec construction du catalogue d'événements à la volée qui incorpore exactement tous les effets élastiques.

Dans la première partie, nous avons comparé et évalué des divers algorithmes de la recherche du minimum global sur une surface d'énergie potentielle des matériaux complexes. Ces divers algorithmes choisis sont essentiellement ceux qui utilisent le principe Bell-Evans-Polanyi pour explorer la surface d'énergie potentielle. Cette étude nous a permis de comprendre d'une part, les étapes nécessaires pour un matériau complexe d'échapper d'un minimum local vers un autre et d'autre part de contrôler les recherches pour vite trouver le minimum global. En plus, ces travaux nous ont amené à comprendre la force de ces méthodes sur la cinétique de l'évolution structurale de ces matériaux complexes.

Dans la deuxième partie, nous avons mis en place un outil de simulation (le potentiel ReaxFF couplé avec ART-cinétique) capable d'étudier les étapes et les processus d'oxydation du silicium pendant des temps long comparable expérimentalement. Pour valider le système mis en place, nous avons effectué des tests sur les premières étapes d'oxydation du silicium. Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature. Cet outil va être utilisé pour comprendre les vrais processus de l'oxydation et les transitions possibles des atomes d'oxygène à la surface du silicium associée avec les énergies de barrière, des questions qui sont des défis pour l'industrie micro-électronique.

Mots clés: ART-cinétique, Lammmps, Potentiel ReaxFF

ABSTRACT

In this Master's thesis, we use the numerical methods such as molecular dynamics (LAMMPS's code) and kinetic-ART which is an on-the-fly off-lattice kinetic Monte Carlo algorithm that incorporates exactly all elastic effects.

In the first, we compare a number of various algorithms used for sampling energy landscape of complex materials. The various algorithms chosen are those that use the Bell-Evans-Polanyi principle to progress on the potential energy surface. This study allowed us to understand the steps needed to escape a local minimum to another and to control research to quickly find the global minimum. This study also allowed us to understand the power of these methods on the kinetics of the structural evolution of complex materials.

In the second part, we have developed a simulation tool (ReaxFF potential coupled with Kinetics-ART) able to study the first stages and oxidation process of silicon compare to the experimental time. To validate the system in place, we have tested the very first step of the silicon oxidation. The results obtained are in agreement with the literature. This tool will be used to understand the true oxidation process, the possible transitions of oxygen atoms at the silicon surface and the barrier associated with. Problem that are real challenges for the microelectronics industry.

Keywords : Kinetics-ART, Lammmps and ReaxFF potential

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES FIGURES	viii
DÉDICACE	xi
REMERCIEMENTS	xii
AVANT-PROPOS	xiii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : LA RECHERCHE DE MINIMUM GLOBAL D'UN SYSTÈME COMPLEXE	3
1.1 Introduction	3
1.2 Concept de la Surface d'énergie potentielle	3
1.3 Les techniques théoriques	5
1.3.1 La dynamique moléculaire	5
1.3.2 La méthode de Métropolis	7
1.3.3 Monte Carlo cinétique standard	8
1.4 Les méthodes d'optimisation globale	10
1.4.1 Le recuit simulé (Simulated Annealing)	10
1.4.2 Le Minima Hopping	11
1.4.3 Autonomous Basin Climbing (ABC)	13
1.5 La recherche Tabu	15
1.6 Conclusion	16

CHAPITRE 2 : LA TECHNIQUE D' ACTIVATION ET DE RELAXATION

CINÉTIQUE K-ART 17

2.1	Introduction	17
2.2	Les limitations de la technique de Monte Carlo Cinétique standard	17
2.3	La méthode d'ART-Cinétique	18
2.4	Identification topologique avec NAUTY	18
2.5	Gestion des événements : ART-nouveau	19
2.6	Le catalogue d'événement	21
2.7	Le champ de force	21
2.7.1	Le potentiel ReaxFF	22
2.8	Conclusion	24

CHAPITRE 3 : PROBING POTENTIAL ENERGY SURFACE EXPLORA-

TION STRATEGIES FOR COMPLEX SYSTEMS 25

3.1	Objectif	25
3.2	Contributions des auteurs	25

ABSTRACT 26

3.3	Introduction	26
3.4	Methodology	28
3.4.1	The kinetic Activation-Relaxation Technique	28
3.4.2	Implementing the Bell-Evans-Polanyi Principle	30
3.4.3	Handling flickers	31
3.4.4	Links to other algorithms	32
3.4.5	Systems studied	32
3.5	Results	33
3.5.1	Basin Mean Rate Method	33
3.5.2	Tabu	38
3.6	Discussion	40
3.7	Conclusion	42
3.8	Supplemental material	43

3.8.1	Ion-bombarded crystalline silicon	43
CHAPITRE 4 : MÉCANISME D'OXYDATION DU SILICIUM		47
4.1	Le silicium	47
4.2	La silice	47
4.3	L'importance du système Si/SiO_2 dans la technologie	47
4.4	Les techniques de croissance de l'oxyde	49
4.4.1	Les techniques expérimentales	49
4.5	Structure de l'interface	50
4.6	Mécanisme de diffusion à l'interface	53
4.7	Conclusion	54
CHAPITRE 5 : LES MÉCANISMES DES TOUTES PREMIÈRES ÉTAPES D'OXYDATION DU SILICIUM AVEC LE POTENTIEL REAXFF		55
5.1	Introduction	55
5.2	Méthodologie	56
5.2.1	Paramétrisation du potentiel ReaxFF avec ART-cinétique	56
5.2.2	Préparation des systèmes de la simulation	57
5.3	Résultat sur système S_1 cristal de 512 atomes silicium avec atome oxygène	58
5.4	Résultat sur système S_2 cristal 512 atomes siliciums avec 32 atomes oxygènes à la surface	60
5.5	Conclusion	63
CONCLUSION		64
BIBLIOGRAPHIE		66

LISTE DES FIGURES

1.1	Modèle de la surface d'énergie potentielle en une direction	4
1.2	Illustration de la forme d'une surface d'énergie potentielle en 2 dimensions [1]	5
1.3	Schéma montrant différents minima locaux qui sont acceptés ou refusés (croix noire). La bande grise correspond à E_{diff} qui permet les acceptations et les rejets	13
1.4	Schéma récapitulatif des différentes étapes de Autonomous Basin Climbing (ABC)[2]	14
2.1	Illustre l'ensemble de l'algorithme d'ART cinétique.	19
2.2	Diagramme illustrant l'identification de l'environnement atomique par le programme NAUTY [3]	20
3.1	The Bell-Evans principle : if all local-energy basins are similar in size, then selecting the lowest-energy barrier from an initial minimum (A) will lead to the lowest-energy minimum in (B) and an overall faster energy relaxation.	29
3.2	A model of energy landscape of complex material with a number a deep energy basins as well a flickering states that are sampled with BEP and Tabu-like methods.	33
3.3	Evolution of the potential energy for three BEP and two KMC runs of the 50-vacancy FE system as a function of simulation step. . .	35
3.4	Comparison of k-ART vs. ABC relaxation for the Fe system. . . .	35
3.5	(a) Comparison of k-ART vs. BEP for structural evolution for the Fe system and (b) : Selected snapshots of the atomic configuration for a KMC and BEP runs at 200, 800 and 1300 simulations steps.	36

3.6	Top : Distribution of the executed energy barriers as function of the simulation step for both BEP and Asymmetric energy, i.e. energy difference between the final and initial energy states, for events within the top highest 10 % energy barrier as function of simulation step.	37
3.7	Evolution of the potential energy as a function of simulated step for various simulations ; (a) : Fe vacancies system and ion-implanted Si.	39
3.8	Asymmetric energy, i.e. energy difference between the final and initial energy states, for events within the top highest 10 % energy barrier as function of simulation step.	40
3.9	(a) : the initial state for a bcc-iron box and the initial state for a 27000-atom box of c-Si after the implantation of a single 3 keV Si atom and relaxation.	44
3.10	The total energy evolution as function of simulation step for 3 KMC and 3 BEP runs on a 27 000-atom cell of ion-implanted Si. .	45
3.11	Distribution of the selected energy barriers as function of the simulation step for both BEP (green triangle) and KMC (blue squares) ion implanted Si simulations of a 27 000-atom cell of ion-implanted Si.	46
3.12	Asymmetry energy, i.e. energy difference between the final and initial energy states, for events within the top highest 10 % energy barrier as function of simulation step.	46
4.1	Maille élémentaire du cristal de silicium : cubique à faces centrées dont la moitié des sites tétraédriques est occupée [4]	48
4.2	Représentation du réseau de la silice, atomes d'oxygène en rouge et atomes de silicium en gris [5]	48

4.3	Le modèle de configuration atomique de l'interface Si/SiO_2 , les boules rouges et jaunes représentent les atomes oxygène et de silicium respectivement [6]	51
4.4	Structures obtenues après adsorption d'une molécule d'oxygène sur une surface de silicium (les atomes de silicium sont en blanc)[7]	54
5.1	La configuration initiale avec reconstruction (2x1) à la surface suivant l'axe Oz.	58
5.2	Les barrières d'activation en fonction du temps simulé et en fonction du pas Monte Carlo Cinétique (inséré).	60
5.3	La schématisation géométrie du silicium (noir) entourant l'atome d'oxygène (rouge) en interstitiel dans le crystal.	60
5.4	La configuration initiale montrant les 32 atomes d'oxygène à la surface Oz reconstruite du substrat.	61
5.5	La déplacement d'oxygène en fonction de temps à la surface du substrat.	61
5.6	Les configurations montrant l'agglomération d'oxygène sur la surface du silicium a) la configuration initiale et b) la configuration finale après la dynamique moléculaire.	62
5.7	Les barrières d'activation en fonction du pas Monte Carlo Cinétique.	62

Je dédie ce mémoire

A ma famille

A mes très chers parents

REMERCIEMENTS

Ce travail de mémoire a été effectué sous la direction du Prof. Normand Mousseau dans un groupe de physique théorique de la matière condensée à l'Université de Montréal avec le soutien financier de la Banque Islamique de Développement (BID) et le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie (CRSNG) du Canada.

Je tiens à remercier mon superviseur Prof. Normand Mousseau pour ses conseils et encouragements continus, sans lesquels ce mémoire n'aurait pas été possible. J'ai vraiment aimé sa méthode de supervision. Je n'oublierai jamais la rapidité avec laquelle il résout les problèmes que j'ai rencontrés durant mes études.

J'adresse mes sincères remerciements à ma très chère épouse Abiré Tchilalo Gnama pour son soutien quotidien indéfectible et son encouragement continu qui m'ont permis de surmonter certaines difficultés que j'ai rencontrées durant les études.

Je remercie chaleureusement tous les amis que j'ai rencontrés au cours de la préparation de mon mémoire, notamment : Jean-François Joly, Peter Brommer, Laurent Karim Beland, Mickeal Trochet, Sébatien Côté, Cindie Eugène, Sami Mahmoud et Oscar Antonio. Votre sympathie et votre gentillesse m'ont permis de passer de bons moments à l'Université de Montréal.

Ces remerciements ne peuvent s'achever, sans une pensée à l'égard de mes parents et mes frères demeurant dans mon pays le Togo.

AVANT-PROPOS

Les articles auxquels j'ai contribué pendant mon mémoire

1. **N. Mousseau, P. Brommer, J. - F. Joly, L. K. Béland, F. El-Mellouhi, G. K. N'Tsouaglo, et al.**, Following atomistic kinetics on experimental timescales with the kinetic Activation-Relaxation Technique, accepté dans le journal de Computational Materials Science (2014).
2. **G. K. N'Tsouaglo, L. K. Béland, J. - F. Joly, P. Brommer, N. Mousseau, P. Pochet**, Probing potential energy surface exploration strategies for complex systems soumis Journal of Chemical Theory and Computation
3. **G. K. N'Tsouaglo and N. Mousseau**, Kinetic of silicon oxidation with ReaxFF potential, en préparation

INTRODUCTION

La physique numérique devient un outil incontournable dans plusieurs domaines et surtout en matière condensée. Par exemple, dans le domaine de l'innovation et de la technologie, où on cherche à inventer de nouveaux matériaux, les méthodes numériques ont été développées pour prédire ou comprendre les matériaux, parfois avant toute décision de leur synthèse expérimentale pour diminuer le coût de la fabrication. Ainsi, dans le domaine de la nanotechnologie et de la matière condensée, plusieurs algorithmes ont été développés en physique ou en chimie pour trouver l'état le plus stable de divers matériaux et accéder aux détails microscopiques de leur évolution structurale, détails qui sont souvent difficiles à obtenir expérimentalement.

Ce mémoire présente deux objectifs : le premier est de comprendre le fonctionnement de divers algorithmes pour échantillonner la surface d'énergie potentielle et leurs forces sur la cinétique de l'évolution de la structure vers le minimum global et le deuxième sert à comprendre les réels mécanismes de la croissance de la couche d'oxyde sur le substrat silicium, ce qui constitue un enjeu important pour les dispositifs CMOS. Grâce à ses propriétés physiques intéressantes, la couche d'oxyde sur le substrat silicium constitue la base principale pour les diélectriques de grille dans les dispositifs métal-oxyde-semi-conducteurs.

Ce mémoire est organisé de la manière suivante :

Dans le premier chapitre de ce travail, nous présenterons d'abord un bref aperçu sur les méthodes de simulation dans les matériaux telles que la méthode de la dynamique moléculaire (MD) et la méthode Monte Carlo cinétique et nous nous limiterons aux étapes importantes. Nous examinerons certaines méthodes pour explorer la surface d'énergie potentielle et pour déterminer le minimum global que nous avons utilisé dans le cadre de nos travaux.

Le deuxième chapitre a pour objectif de présenter l'algorithme ART-Cinétique qui n'est autre qu'une version considérablement améliorée de la méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC). Après avoir présenté la différence entre ART-Cinétique et KMC standard, nous expliquerons de manière détaillée les différentes étapes de ART-cinétique

avant de définir les potentiels utilisés.

Dans le troisième chapitre, nous aurons à faire une étude comparative entre certains algorithmes d'optimisation globale surtout ceux qui sont basés sur le principe Bell-Evans-Polanyi tels que Minima hopping et Autonomous Basin Climbing ABC et celui de Monte Carlo cinétique. L'étude est faite sur deux systèmes : le premier est constitué de 2000 atomes de fer contenant 50 défauts tandis que le deuxième est constitué de 27000 atomes de silicium bombardés par des ions créant des défauts dans le système. Cette comparaison de divers algorithmes nous permet de mieux comprendre les étapes nécessaires pour ne pas se piéger dans un minimum local du système complexe et atteindre le minimum global et de nous aider à comprendre la force des méthodes numériques pour échantillonner la surface d'énergie potentielle et sa cinétique d'évolution.

Le quatrième chapitre présente une revue sur la cinétique d'oxydation du silicium. Il décrit les concepts nécessaires à la compréhension de nos résultats présentés dans le chapitre 5.

Le cinquième chapitre est consacré à la mise en place d'un outil de simulation (le potentiel ReaxFF couplé avec ART-cinétique) qui sera tester pour produire les toutes premières étapes d'oxydation du silicium. Les résultats obtenus seront comparés avec ceux de la littérature. Cet outil mis en place servira dans le futur pour expliquer les vrais mécanismes et les étapes de l'oxydation de la surface (001) reconstruite (2x1) du silicium pendant des temps de simulation long comparés aux temps expérimentaux.

CHAPITRE 1

LA RECHERCHE DE MINIMUM GLOBAL D'UN SYSTÈME COMPLEXE

1.1 Introduction

Par définition la surface d'énergie potentielle (SEP) est une fonction mathématique de l'énergie qui dépend de la géométrie d'un système, c'est-à-dire de ses coordonnées spatiales. Le concept de SEP a été largement utilisé pour caractériser ou pour étudier les propriétés électroniques et thermodynamiques des matériaux complexes. L'étude de la surface d'énergie potentielle devient de nos jours plus importante dans un nombre croissant de domaines, principalement en physique chimie, en science des matériaux et en biologie. L'exploration de la SEP est très compliquée et n'utilise pas des approches communes. Elle ne peut donc être caractérisée de manière détaillée par des mesures expérimentales, d'où l'intérêt de pouvoir accéder à sa géométrie et à son énergie par le calcul numérique. Dans ce chapitre, nous présenterons les techniques théoriques utilisées dans ce domaine.

1.2 Concept de la Surface d'énergie potentielle

Avant d'aborder les différentes méthodes théoriques et techniques utilisées, nous introduisons quelques définitions et notions sur la surface d'énergie potentielle (SEP).

Les minimums d'une SEP sont les points à partir desquels tout mouvement dans une direction quelconque de la SEP, associé à une déformation structurale donnée du cristal ou de la molécule, augmente nécessairement en énergie. Un minimum peut être "*local*" ou "*global*". Un minimum local correspond à la valeur la plus basse de l'énergie dans une région limitée de la SEP et un minimum global est l'absolu de la SEP, c'est-à-dire le point le plus bas d'énergie dans tout l'espace de configuration. Le minimum global de la surface d'énergie potentielle détermine la configuration de l'état fondamental du système entier. En effet, lors du passage d'un minimum i à un autre j , le système va passer par des états transitoires pour lesquels l'énergie potentielle n'est plus dans un minimum. Le

maximum d'énergie qui relie ces états est appelé "*état de transition*" ou encore barrière énergétique.

Un bassin désigne de manière classique, une certaine partie de l'espace configurationnel autour d'un minimum de la surface d'énergie potentielle. En d'autres termes, un bassin contient toutes les configurations qui, par un processus de minimisation simple, tombent dans un même minimum local [8]. La figure 1.1 présente le concept de la surface d'énergie potentielle en une dimension. Les A_i représentent les états de transition et les B_i représentent les minima locaux. Le B_2 est le point plus bas en énergie et indique le minimum global. Le procédé de recherche de ces points (minima locaux, le minimum

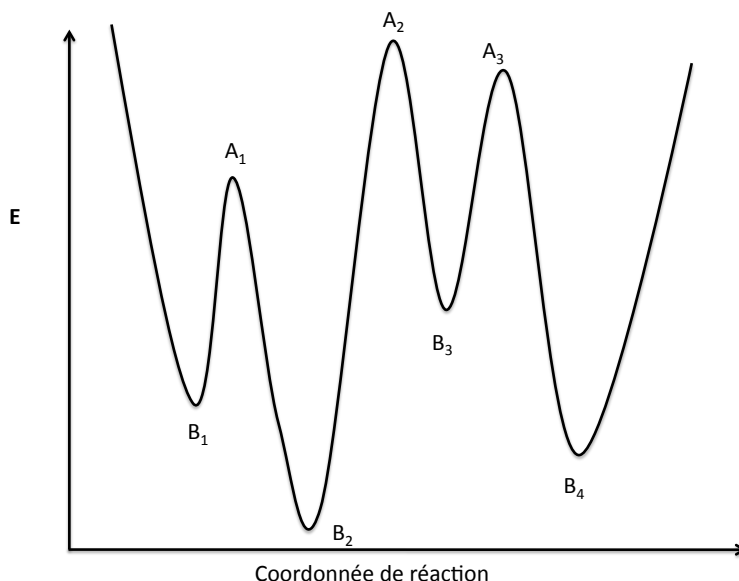


Figure 1.1 – Modèle de la surface d'énergie potentielle en une direction

global et les points selles) est appelé optimisation de géométrie. Il a été démontré [9] que le nombre de minima et de points de selle augmentent de façon exponentielle avec le nombre d'atomes. La figure 1.2 représente un exemple de surface d'énergie potentielle en deux dimensions. La détermination du minimum global est très importante dans plusieurs domaines (matière condensée, biologie, biophysique) et reste très compliquée à localiser. Les approches mathématiques rigoureuses pour trouver le minimum global

ou de vérifier qu'un minimum donné est le minimum global ou non impliquent des recherches exhaustives et sont parfois très compliquées à mettre en oeuvre numériquement. Le seul remède à ce problème à l'heure actuelle, est de considérer le minimum global comme le minimum le plus bas de l'énergie parmi d'autres minima locaux précédemment trouvés. En raison de ce problème intrinsèque de la surface d'énergie potentielle, trouver le minimum global pour les systèmes de taille moyenne (environ 100 atomes) est déjà complexe et pour les grands systèmes, cela pourrait même être impossible avec les ressources informatiques actuellement disponibles.

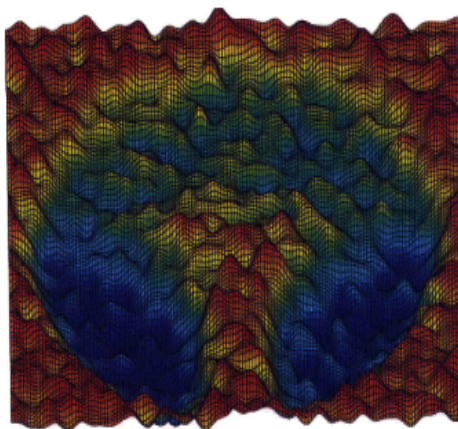


Figure 1.2 – Illustration de la forme d'une surface d'énergie potentielle en 2 dimensions [1]

1.3 Les techniques théoriques

1.3.1 La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire (MD) tout comme la méthode de Monte Carlo Cinétique sont des techniques de simulation utilisées pour comprendre ou prédire les propriétés des atomes ou des molécules dans leur structure ainsi que leur interaction. On parle de dynamique moléculaire *ab initio* si le potentiel d'interaction est calculé à partir des principes premiers ou de base de la mécanique quantique, c'est l'exemple de la dynamique moléculaire Car-Parrinello. Si en revanche les forces dérivent d'un potentiel d'interaction empirique et la technique utilisée repose sur la loi de la mécanique classique, on

parle alors de dynamique moléculaire classique (notre cas d'étude). La dynamique moléculaire classique consiste à résoudre numériquement l'équation newtonienne [10, 11]

$$\frac{m_i d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i, \quad (1.1)$$

avec $i = 1$ à N où N le nombre d'atomes dans le système. \vec{F}_i la force résultante sur un atome i et m_i sa masse. L'intégration de ces équations donne les configurations consécutives des atomes dans le système. Elle se fait suivant trois étapes :

1. Le calcul des forces exercées sur chaque atome par les autres dans le système
2. L'intégration de l'équation du mouvement pour avoir les positions à un instant $t + \delta t$
3. La réactualisation des positions des atomes et le cycle recommence

Il existe plusieurs méthodes d'intégration de l'équation telles que l'algorithme de Verlet, l'algorithme de Leap-frog algorithm, l'algorithme Beemans. L'intégration avec l'algorithme de Verlet est numériquement rapide et simple. La température instantanée du système est calculée à partir du théorème de l'équipartition de l'énergie suivant l'équation :

$$E_c = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2(t) = \frac{1}{3} N k_B T(t). \quad (1.2)$$

Après un développement en série de Taylor sur les positions, les vitesses et les accélérations, l'algorithme de Verlet est utilisé pour avoir les positions et les vitesses par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} r(t + \delta t) &= r(t) + v(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2, \\ v(t + \delta t) &= v(t) + \frac{1}{2}[a(t) - a(t + \delta t)]. \end{aligned} \quad (1.3)$$

L'intervalle de temps doit être généralement très petit, de l'ordre d'une femtoseconde, pour éviter les mouvements trop grands des atomes. En effectuant des moyennes sur les

trajectoires, il est possible de calculer les propriétés à l'équilibre du système (quantités thermodynamiques, corrélations structurales et dynamiques du système). Les simulations de dynamique moléculaire offrent aussi l'avantage d'étudier des processus hors équilibre, tels que l'évolution microstructurale et le transport thermique. L'efficacité de la dynamique moléculaire (tout comme la Monte Carlo cinétique) repose en grande partie sur la qualité des potentiels interatomiques qui seront choisis. Le potentiel d'interaction dépend du matériau à simuler. Par exemple le potentiel de Lennard-Jones a été développé pour décrire l'interaction entre deux atomes ou molécules neutres, c'est un potentiel à deux corps. Le potentiel EAM a été développé par Daw and Baskes [12, 13] pour modéliser les métaux et certains alliages métalliques binaires ou ternaires, c'est-à-dire la liaison métallique à travers les électrons de conduction délocalisés, c'est un potentiel à N corps.

1.3.1.1 Le code LAMMPS : dynamique moléculaire

LAMMPS ("Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator") [14] est un code de dynamique moléculaire classique, développé initialement par les chercheurs de Sandia National Laboratories. Il est en constante évolution grâce à la contribution de plusieurs chercheurs de part le monde. Il est distribué gratuitement sous la licence publique GNU. Le code LAMMPS peut modéliser le comportement des particules dans un solide ou dans un état de gaz ou état liquide. Il peut modéliser le comportement atomique, polymère, biologique et métallique en utilisant différents types de champs de force. Avec le code LAMMPS, il est possible de travailler avec ou sans des conditions aux limites [14].

1.3.2 La méthode de Métropolis

La méthode de Monte Carlo fut développée par Von Neumann, Ulam et Métropolis, à la fin de la seconde guerre mondiale, pour l'étude de la diffusion des neutrons dans un matériau fissile [15]. C'est une méthode de simulation qui est considérée comme un outil majeur d'investigation de la physique de la matière condensée depuis les années

50. Les principales étapes de l'algorithme pour passer d'un minimum local i d'énergie E_i vers une autre j d'énergie E_j sont les suivantes : on calcule la variation d'énergie $\Delta E = E_j - E_i$ associée à la transition de i vers j . La probabilité de la transition dans cet algorithme est donnée par la relation $P(\Delta E) = 1$ si $\Delta E < 0$. Dans le cas contraire, c'est-à-dire $\Delta E > 0$, la transition est soumise à un critère d'acceptation basé sur le facteur de Maxwell-Boltzman [15]

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (1.4)$$

On procède au tirage d'un nombre aléatoire r uniformément distribué entre 0 et 1. Si $r < P$, le saut a lieu, sinon la transition n'a pas lieu. Le principal inconvénient de cette méthode vient du fait que la transition se fait de manière statistique. Elle peut être acceptée sans être physiquement réalisable.

1.3.3 Monte Carlo cinétique standard

La technique de Monte Carlo Cinétique (en anglais Kinetic Monte Carlo KMC), inventée dans les années 75, est une méthode informatique qui utilise les nombres aléatoires permettant de simuler des processus se produisant à des taux de transition connus. Elle permet de simuler plus ou moins exactement le comportement dynamique d'un système évoluant d'un état à un autre selon l'équation maîtresse [16]. Elle permet de gérer un temps qui peut être relié au temps expérimental, temps généralement plus long que celui atteignable par la dynamique moléculaire, permettant ainsi une comparaison avec les cinétiques expérimentales. Déjà en 1990, avec l'essor des potentiels empiriques et aussi grâce à sa souplesse, la KMC devient un outil incontournable dans plusieurs domaines de science et de la technologie telles que la médecine, l'astronomie, la biologie et la science des matériaux (matière condensée)[16]. Cette dernière qui a connu un véritable essor fait l'objet de ce mémoire. Elle a permis d'étudier avec succès l'adsorption, la diffusion et la croissance des matériaux [16, 17].

L'idée fondamentale de la méthode Monte Carlo Cinétique comme proposée par Bortz et *al.*[16], basée sur la théorie de l'état de transition [17] pour faire évoluer un

système est la suivante : supposons un système, dans une configuration minimale i séparée par une grande barrière d'énergie, toute mémoire associée à cette configuration i est oubliée avant de pousser le système dans une autre nouvelle configuration minimale j . Cette idée se justifie par la nature chaotique du chemin réactionnel de l'évolution d'un système.

Chaque transition est associée à un évènement caractérisé par une énergie de barrière, définie comme $\Delta E_{activation} = E_{selle} - E_{initiale}$ et la barrière inverse $\Delta E_{inverse} = E_{selle} - E_{finale}$. Le taux de transition est calculé avec la définition de la barrière d'activation. On peut définir un taux de transition associé à un évènement calculé à l'aide de la théorie de l'état de transition tel que :

$$\tau = \tau_o \exp\left(-\frac{\Delta E_{activation}}{k_B T}\right), \quad (1.5)$$

avec $\Delta E_{activation}$ la barrière d'activation de l'évènement i , k_B la constante de Boltzmann, T la température et τ_o la fréquence est fixée et supposée être la même pour tous les évènements ($10^{-13} s^{-1}$). Le temps associé sur cette transition est donné par

$$t = -\frac{\ln \mu}{\sum_i r_i}, \quad (1.6)$$

avec μ un nombre aléatoire uniformément distribué entre 0 et 1 et r_i le taux de transition associé à chaque configuration i . En général, les transitions et les probabilités associées sont recensées dans un fichier appelé catalogue. L'algorithme de Monte Carlo Cinétique utilise ce catalogue pour déterminer la transition à réaliser. D'une manière générale le KMC standard comprend donc les trois étapes suivantes

1. Dans une configuration donnée, identifier tous les événements avec leur taux de transition associé.
2. Calculer le temps de transition du premier passage avec l'équation (1.6).
3. Sélectionner un événement au hasard avec une probabilité dans le catalogue et faire évoluer le système vers autre configuration.

1.4 Les méthodes d'optimisation globale

Cette section fait un survol sur les méthodes numériques d'exploration de la surface d'énergie potentielle dans le but d'identifier le minimum global. Nous avons utilisé ces méthodes dans le cadre de nos travaux de mémoire. Les méthodes numériques d'optimisation globale peuvent être classées en deux groupes : les méthodes déterministes et les méthodes stochastiques. Dans les procédés stochastiques, le processus de minimisation dépend en partie de la probabilité des événements, alors que dans les procédés déterministes, aucune information probabiliste n'est utilisée. L'inconvénient des méthodes déterministes est qu'elles trouvent le minimum global seulement après une recherche exhaustive. Elles ne donnent pas de garantie de succès [18, 19]. Les méthodes stochastiques, en revanche, ont presque prouvé une garantie pour trouver un minimum global avec des difficultés différentes. En outre, les résultats de calcul des méthodes stochastiques sont, en général, mieux que ceux des méthodes déterministes [18, 19]. Pour cette raison, nous nous concentrons sur des méthodes stochastiques dans ce mémoire. Ici il ne s'agit pas de présenter les techniques de minimisation locale comme steepest descent, gradient conjugué ou Fire [20] mais plutôt les techniques d'exploration de la SEP dans le but de trouver aussi vite que possible le minimum global. Nous allons présenter brièvement quelques unes de ces méthodes, utilisées en sciences de matériaux.

1.4.1 Le recuit simulé (Simulated Annealing)

Le recuit simulé est une des plus ancienne méthodes stochastiques d'exploration de la surface d'énergie potentielle pour trouver le minimum global. Il consiste à générer successivement des configurations par la méthode Monte Carlo à partir d'une configuration initiale prise à une température initiale élevée qui diminuera avec le processus d'itération jusqu'à atteindre une température d'équilibre (optimum global) [21]. A chaque pas de l'algorithme, une diminution élémentaire de la température est effectué sur la configuration, ce qui va faire varier l'énergie du système ΔE . Si cette variation est négative, elle est acceptée. Si par contre la configuration trouvée est moins bonne que la précédente alors elle sera acceptée avec une probabilité P calculée suivant la distribution de Boltzmann.

$$P(T, E) = e^{-\Delta E / k_B T}. \quad (1.7)$$

Cette méthode est inspirée de la physique des sciences des matériaux et surtout dans la métallurgie. L'idée de base est qu'un refroidissement brutal pourrait bloquer un matériau dans un état moins stable (minimum local) tandis qu'un refroidissement lent permettra aux atomes de mieux s'organiser dans une configuration plus stable (minimum global). Dans le but d'éviter que l'algorithme de recuit simulé ne reste pas bloqué dans des minima locaux, on fait diminuer lentement la température en fonction du temps [21, 22]. Le principal inconvénient du recuit simulé est qu'une fois l'algorithme piégé à basse température dans un minimum local, il lui est impossible de s'en sortir pour explorer complètement la surface d'énergie potentielle [23].

1.4.2 Le Minima Hopping

La méthode de Minima Hopping est un algorithme développé par S. Goedecker et ses collaborateurs [8] en 2004, qui permet d'explorer la SEP dans le but de trouver la configuration la plus stable : le minimum global. Cet algorithme essaye de progresser de minimum local à un autre, vers les structures plus basses en énergie selon le *Principe de Bell-Evans-Polanyi* (BEP). Ce principe stipule que, pour optimiser la recherche de minima, la probabilité de rejoindre un minimum plus bas est plus grande en passant des barrières énergétiques plus basses. L'objectif est alors de diriger la vitesse de la dynamique moléculaire en direction de la courbure la plus faible de la barrière énergétique. De plus, la méthode de Minima Hopping établit une méthode qui interdit les visites répétées de même minimum local au cours de la recherche. La simulation comporte une partie interne qui effectue des sauts entre les minimums locaux et une partie externe qui va accepter ou rejeter le nouveau minimum local (Fig. 1.3). L'acceptation / rejet se fait par un simple seuil E_{diff} qui est la différence entre l'énergie de la configuration initiale E_{cur} et l'énergie de la configuration finale E_{new} .

Partie interne Avec la dynamique moléculaire, les atomes sont poussés avec une énergie cinétique qui est égale à $E_{kinetic}$. Si $E_{kinetic}$ est trop petite pour dépasser une bar-

rière d'énergie, on retourne dans le minimum local de départ. Si elle est suffisamment grande, la dynamique moléculaire est arrêtée après que une barrière d'énergie soit franchie. Ensuite, a lieu une optimisation géométrique avec les méthodes de gradient conjugué, permettant une relaxation de la configuration afin d'atteindre le nouveau minimum local. Puis finalement le nouveau minimum est soit accepté ou rejeté en fonction de E_{diff} (voir Fig. 1.3). L'énergie cinétique $E_{kinetic}$ est augmentée par un facteur déterminé par les paramètres β_1 , β_2 et β_3 lorsque les configurations déjà connues sont revisitées. Puis le cycle se répète à partir d'une nouvelle dynamique moléculaire. Le choix de ces trois paramètres est crucial pour bien diriger la simulation et faire sortir la configuration dans un minimum local. Il existe trois cas :

- Le premier cas : $E_{kinetic}$ est trop petite et ne permet pas de franchir une barrière d'énergie, la minimisation avec gradient conjugué donnera le minimum local de départ. On augmente $E_{kinetic}$ du départ avec $\beta_1 > 1$, ($E_{kinetic} := E_{kinetic} * \beta_1$). On recommence la dynamique moléculaire.
- Le deuxième cas : le minimum local a déjà été précédemment visité au cours de la simulation et cette configuration avait été acceptée. Cette configuration sera rejetée et augmente l'énergie cinétique avec $\beta_2 > 1$ ($E_{kinetic} := E_{kinetic} * \beta_2$)
- Le troisième cas : le nouveau minimum n'a jamais été visité précédemment. Cette configuration sera acceptée et la nouvelle énergie cinétique de départ est réduite avec $\beta_3 < 1$ ($E_{kinetic} := E_{kinetic} * \beta_3$)

Une fois le troisième cas trouvé, la configuration peut être rejetée ou acceptée avec les conditions décrites dans la partie externe.

Partie externe

L'acceptation et le rejet sont effectués par le biais d'un seuil. L'étape est acceptée si la différence d'énergie entre l'énergie du nouveau minimum local E_{new} et l'énergie du local du départ E_{cur} est inférieure au paramètre E_{diff} généralement inférieur à 1. Ce paramètre est ajusté en permanence durant la simulation par des constantes α_1 et α_2 , de telle manière que la moitié des mouvements est acceptée et l'autre moitié rejetée. S'il y a

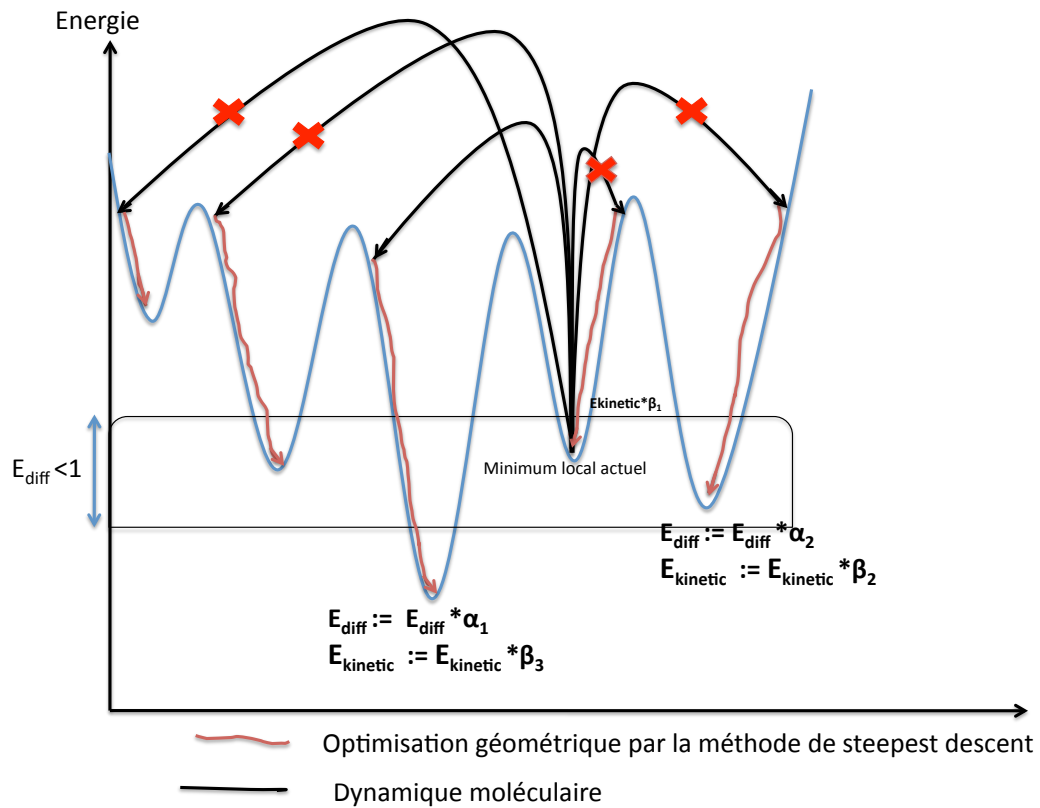


Figure 1.3 – Schéma montrant différents minima locaux qui sont acceptés ou refusés (croix noire). La bande grise correspond à E_{diff} qui permet les acceptations et les rejets

trop de rejets simultanés, une nouvelle configuration sera acceptée et mise dans une liste d'historique dès lors que la partie externe aura suffisamment augmenté E_{diff} . La partie externe comporte deux cas.

- Premier cas : Si la nouvelle configuration est acceptée $E_{diff} := E_{diff} * \alpha_1$ (avec $\alpha_1 < 1$)
- Deuxième cas : Si la nouvelle configuration n'est pas acceptée $E_{diff} := E_{diff} * \alpha_2$ (avec $\alpha_2 > 1$)

1.4.3 Autonomous Basin Climbing (ABC)

La méthode ABC, formulée par Kushima et *al.* [2, 24] en 2009, est très similaire à Minima Hopping. Elle utilise le chemin de la petite barrière comme le *Principe de Bell-*

Evans-Polanyi pour sortir d'un minimum local donné. Pour échantillonner la surface d'énergie potentielle, l'algorithme procède par une série de pas utilisant les techniques d'activation et de Relaxation. Supposons que le système est initialement dans un état d'énergie minimum local. Une étape d'activation est d'abord appliquée en imposant une fonction de pénalité énergétique, choisie comme une gaussienne, suivie d'une étape de minimisation d'énergie du système. Le cycle est répété jusqu'à ce que le système se trouve dans un nouveau minimum local. La méthode ABC peut être subdivisée en 5 étapes (Fig. 1.4).

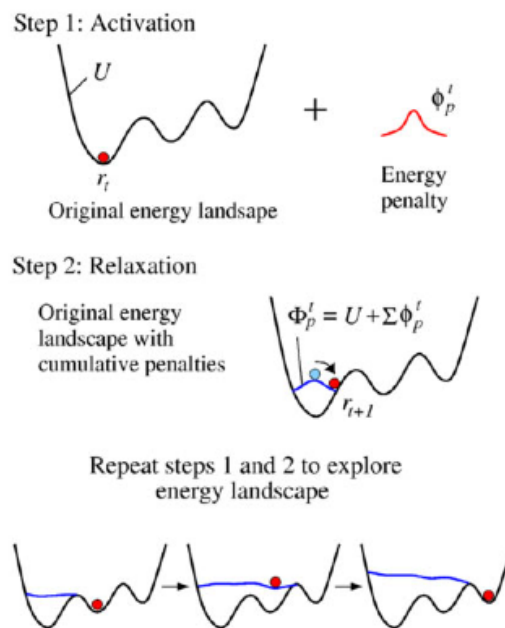


Figure 1.4 – Schéma récapitulatif des différentes étapes de Autonomous Basin Climbing (ABC)[2]

Dans l'étape 1, une structure initiale correspondant à un minimum local d'énergie U est sélectionnée de manière aléatoire. Une fonction de pénalité d'énergie ϕ_p^k est ensuite ajoutée à ce potentiel U selon l'équation suivante dans l'étape 2.

$$\phi_p^K = U + \sum_{k=1}^K \phi_p^k \quad (1.8)$$

ou la fonction est sous la forme

$$\phi_P^k(r) = W \exp\left(-\left(\frac{r - r_{min}^k}{2\sigma^2}\right)\right) \quad (1.9)$$

r_{min}^k est le déplacement des atomes au cours de la minimisation les paramètres W et σ sont des constantes qui déterminent la hauteur et la largeur de la gaussienne respectivement. Dans l'étape 3, On fait une relaxation de la fonction ϕ_P^k . Les étapes 1-3 sont ensuite répétées avec l'ajout de la fonction de pénalité jusqu'à ce qu'un nouveau minimum local, qui n'est pas déjà été visité, est détecté dans l'étape 4. Et enfin dans la dernière étape, les étapes 1-4 sont répétées jusqu'à une large exploration de la surface d'énergie potentielle de matériaux.

1.5 La recherche Tabu

Nous présentons dans cette partie la méthode Tabu, qui est une méthode pour explorer la surface d'énergie potentielle, une méthode que nous avons utilisée dans le cadre de nos travaux. Elle peut être associée avec les méthodes comme Monte Carlo Cinétique ou suivant le principe de Bell-Evan-Polanyi. La recherche Tabu a été proposée par Fred Glover en 1986 [25]. Depuis cette date, la méthode est devenue très populaire, grâce aux succès qu'elle a remportés pour résoudre de nombreux problèmes de l'optimisation globale en général et en particulier en matière condensée [26–28]. L'idée de base de la méthode tabu (ou taboue) consiste à mémoriser les configurations des minima locaux visitées et à introduire des mécanismes permettant d'interdire (d'où le nom de tabu) de retourner trop rapidement vers ces configurations. Cette méthode utilise des mémoires qui sont mises à jour au cours de l'évolution du système et qui sont exploitées.

La difficulté de la méthode tabu est la paramétrisation de la mémoire. Elle consiste d'abord à trouver une valeur k d'itérations pendant lesquelles les mouvements sont interdits. Il faudra également choisir une stratégie de mémorisation. La méthode tabu exige une gestion de la mémoire qui devient de plus en plus lourde pour des systèmes très complexes et devient peu efficace. La lourdeur de la mémoire tabu rend la méthode coûteuse en temps de calcul.

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit premièrement les deux principales techniques utilisées dans le domaine de la simulation en physique de la matière condensée telles que la dynamique moléculaire et la méthode de Monte Carlo Cinétique standard. La dernière est toujours utilisée pour étudier des systèmes simples. Le prochain chapitre relève ses limites et présente une version corrigée de la méthode de Monte Carlo Cinétique standard nommée ART-Cinétique.

Ensuite, nous avons présenté certaines techniques théoriques d'exploration de la surface d'énergie potentielle (SEP). Ces techniques sont utilisées pour localiser le minimum global sur la SEP. Une étude comparative sur l'efficacité de ces techniques est présentée au chapitre 3.

CHAPITRE 2

LA TECHNIQUE D' ACTIVATION ET DE RELAXATION CINÉTIQUE K-ART

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord certaines limitations de la technique de Monte Carlo Cinétique standard, qui bloquent son application dans le domaine des systèmes complexes ou désordonnés. Ensuite nous décrirons la méthode d'ART-Cinétique qui est une version largement améliorée de la technique de Monte Carlo Cinétique standard. Enfin nous décrirons les potentiels utilisés, tout en mettant un accent sur le potentiel ReaxFF.

2.2 Les limitations de la technique de Monte Carlo Cinétique standard

La technique de Monte Carlo Cinétique standard développée dans le chapitre précédent a été largement utilisée avec succès dans certains domaines. Elle possède cependant des lacunes qui limitent son utilisation sur des matériaux complexes. Le catalogue utilisé qui contient des événements (les transitions et les barrières) doit être connu et défini avant le début de la simulation. On peut dans ce cas, oublier d'inclure certaines barrières importantes, ce qui peut biaiser la trajectoire de l'évolution dynamique du système et surtout jouer sur le calcul du temps de la simulation. De plus les barrières qui devraient subir une modification à cause de certains effets élastiques restent fixes au cours de la simulation. Récemment, un certain nombre d'algorithmes de Monte Carlo cinétiques ont été proposés pour résoudre certains de ces problèmes à savoir le self-learning KMC [29], le self-evolving atomistic KMC [30] et le local-environment KMC [31]. Ces algorithmes permettent donc de construire le catalogue d'événements à la volée au cours de la simulation. La plupart de ces algorithmes utilisent des configurations dans lesquelles les atomes vont rester fixés (sans mouvements) pour simplifier le problème. Cette technique marche bien avec des systèmes très simples. Elle ne réussit pas cependant à décrire l'évolution d'un matériau désordonné ou complexe. Il faut alors trouver un al-

gorithme pour prendre en compte la construction à la volée et aussi la non-restriction du réseau fixe. C'est justement l'objectif du développement de l'ART-Cinétique que nous allons décrire dans ce chapitre.

2.3 La méthode d'ART-Cinétique

Développée par Normand Mousseau et ses collaborateurs, ART-Cinétique [32–34] est une forme de technique de Monte Carlo Cinétique. Elle est un algorithme hors réseau qui traite bien les limitations citées dans le paragraphe précédant et peut donc simuler sans problème les matériaux désordonnés. ART-Cinétique utilise NAUTY, un logiciel qui permet de traiter l'environnement atomique local de manière topologique plutôt que géométrique. Ceci permet de prendre encore en compte les symétries rencontrées dans les groupes topologiques. En plus, ART-Cinétique utilise ART-nouveau, un algorithme qui permet de générer à la volée les événements sur chaque topologie trouvée par NAUTY au cours de la simulation. La figure 2.1 illustre l'ensemble des grandes étapes de l'algorithme d'ART-Cinétique. Dans les deux paragraphes suivants, nous présentons plus en détail le logiciel NAUTY et l'ART-nouveau.

2.4 Identification topologique avec NAUTY

L'ART-Cinétique propose une approche topologique unique de classification des événements qui fait totalement disparaître les positions cristallines. Cette approche permet de travailler aussi facilement avec des configurations cristallines que amorphes. L'environnement topologique local entourant chaque atome est caractérisé de façon indépendante. Pour chaque atome dans le système, une région environnante est sélectionnée, ce qui implique des fois entre 40 et 60 atomes, et un graphe est construit en reliant les atomes voisins. Cette classification se fait à l'aide du programme d'analyse NAUTY[35]. Ce programme est capable d'identifier rapidement un graphe par son groupe d'automorphisme et de donner une étiquette et d'identifier ses symétries. La figure 2.2 montre les étapes de NAUTY. Premièrement, un atome dans la configuration avec son environnement local est sélectionné (a), ensuite en (b), l'atome dans sa configuration locale est

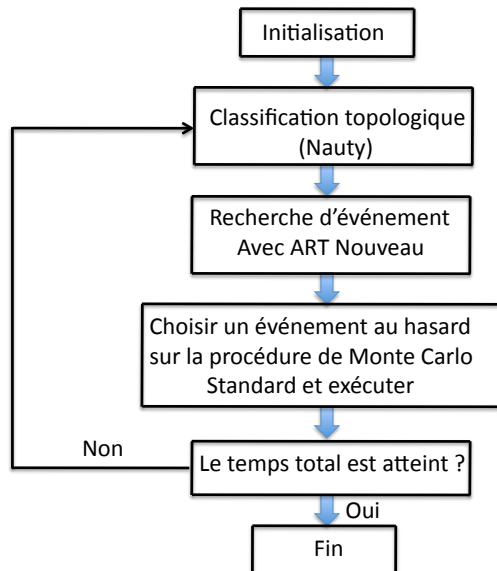


Figure 2.1 – Illustre l’ensemble de l’algorithme d’ART cinétique.

isolé du système. Les liaisons sont établies entre ces atomes comme graphe en (c) qui envoyé à NAUTY (d), qui identifie le groupe d’automorphisme du graphe et renvoie à son tour (e) une clef numérique identifiant ce groupe et ordonne les noeuds. Ce processus est répété sur tous les atomes du système. Ici, l’atome central est un oxygène dans un cristal de silicium.

2.5 Gestion des événements : ART-nouveau

La méthode ART nouveau est un algorithme puissant pour rechercher le chemin de transition dans les matériaux, très efficace pour des grands systèmes, c’est-à-dire plusieurs centaines ou milliers d’atomes. Elle a été développée au cours de ces 15 dernières années par Normand Mousseau et ses collaborateurs. Basée sur la technique d’activation-relaxation proposée en 1996 [36], cette recherche exacte se fait par la méthode de vecteur propre grâce à l’utilisation de l’algorithme de Lanczos [37–39]. ART Nouveau procède en trois étapes.

1. *Sortir du puits harmonique (activation)* : Partant d’un minimum local, la confi-

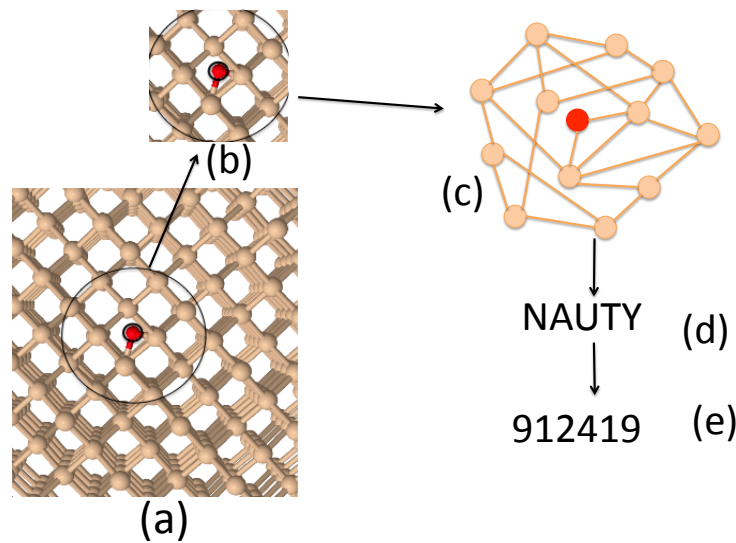


Figure 2.2 – Diagramme illustrant l'identification de l'environnement atomique par le programme NAUTY [3]

guration est déformée afin d'identifier un sens de courbure négatif sur la surface d'énergie potentielle. Ce qui indique la présence d'un point selle proche.

En effet, pour sortir du puits harmonique, un atome avec ses voisins dans une region 2.5 à 3.5 Å et tout ce système est déplacé dans une direction aléatoire. À chaque pas, l'énergie du système est légèrement minimisée dans l'hyperplan perpendiculaire à la direction de la déformation pour éviter les collisions entre les atomes. Après quelques pas, l'algorithme de Lanczos est utilisé pour calculer la plus petite valeur propre de la matrice hessienne. Lorsque cette valeur propre atteint une valeur négative seuil fixé, alors le système est bel et bien sorti du puits harmonique initiale et l'algorithme passe à la prochaine étape.

2. *La convergence au point selle* : Une fois que la direction de courbure négative est identifiée, le système est poussé le long de cette direction en s'éloignant du premier minimum, tout en minimisant l'énergie dans la $3N - 1$ hyperplan perpendiculaire. En effet pour converger au point de selle, la direction de courbure négative est

suivie avec une légère minimisation d'énergie dans l'hyperplan perpendiculaire au déplacement. L'algorithme de Lanczos est encore utilisé pour calculer cette valeur propre au fur et à mesure que le système approche du point de selle. La convergence au point de selle est atteinte lorsque la somme des forces sur tous les atomes atteint une valeur inférieure au seuil fixé.

3. *Relaxation dans un nouveau minimum*, un point selle relie deux minima locaux par un chemin d'énergie minimum. En effet pour trouver le nouveau minimum, la configuration est poussée légèrement de l'autre côté sur l'état de transition suivie d'une minimisation de l'énergie totale. La minimisation se fait par l'algorithme Fire ou Steepest Descent.

Ces trois étapes forment un événement, un ensemble de trois configurations connexes : le minimum initial, l'état de transition, et le minimum final.

2.6 Le catalogue d'événement

Après la recherche de ART nouveau sur la topologie générée par NAUTY, ART cinétique construit un catalogue des événements trouvés au cours de la simulation. L'atome auquel est associé l'événement est celui qui subit le plus grand déplacement entre le minimum local et le point selle. Le catalogue construit peut être accumulé et conservé dans un fichier sur le disque dur et réutilisé à d'autres études pour diminuer le coût en ressources informatiques.

2.7 Le champ de force

Le champ de force (Force Field FF) est une fonction explicite des potentiels d'interaction agissant sur les atomes dans un système. Selon le type de l'interaction, on distingue différents champs de force. Le champ de force est une fonction analytique de l'énergie totale qui dépend des coordonnées atomiques. Il dépend souvent aussi d'un grand nombre de paramètres ajustés de manière à reproduire des propriétés physiques, chimiques et électroniques expérimentales des matériaux. La sélection de champ de

force est cruciale pour la validation de la simulation en KMC ou MD. ART cinétique utilise au début de son développement le potentiel Stillinger-Weber (SW) et le potentiel EAM. Ces deux potentiels ont été utilisés avec succès pour décrire respectivement l'évolution dynamique du Silicium (c-Si et a-Si) [40, 41] et du Fer [42]. Récemment, ART-Cinétique utilise la bibliothèque de potentiel dans LAMMPS [14, 43] donnant accès à un large éventail de domaines et de forces empiriques. Avec cette interface, il est maintenant possible d'étudier presque tout dans les matériaux.

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons utilisé le potentiel de Stillinger-Weber (SW) et le potentiel EAM implantés dans l'ART-Cinétique pour étudier l'exploration de la surface d'énergie potentielle qui sera présentée au chapitre 3. La description de ces potentiels sont disponibles dans la littérature. Nous n'allons pas les décrire dans ce mémoire.

Ensuite nous avons utilisé le potentiel ReaxFF pour étudier les premières étapes de la cinétique de l'oxydation de Silicium (001) reconstruit à la surface (2x1). C'est le potentiel disponible dans LAMMPS. Nous l'avons utilisé comme la librairie de potentiel dans LAMMPS par ART-Cinétique. Il est important de justifier le choix de ce potentiel pour cette étude.

2.7.1 Le potentiel ReaxFF

Le potentiel ReaxFF est un potentiel empirique très réactif développé par Adri Van Duin, William Andrew Goddard III et *al.*[44–46] dans le but de faire des simulations à grande l'échelle atomique de réactions chimiques. Les simulations avec ReaxFF donnent d'excellents résultats par rapport autres approches de potentiels d'interaction car elles permettent avoir avec une bonne précision des énergies réactions et des énergies de barrières compatibles avec les résultats expérimentaux[45]. Le potentiel ReaxFF peut prédire presque toutes les propriétés chimiques et physiques et aussi la réactivité thermique de structures complexes[44, 46]. Il fournit une description complète au niveau atomique les réactions chimiques et les processus énergétiques des matériaux sans hypothèse et sans une simplification quelconque par rapport aux autres potentiels empiriques classiques[46] tels que Tersoff[47], Brenner FF [48], REBO[49] et bien d'autres

potentiels empiriques. L'énergie totale de ReaxFF est donnée par la contribution de 10 différents potentiels comme l'indique l'équation suivante :

$$E_{ReaxFF}(r_{ij}, r_{ijk}, r_{ijkl}, q_j, BO_{ij}) = E_{bond} + E_{overs} + E_{under} + E_{lp} + E_{val} + E_{pen} + E_{tors} + E_{conj} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb}, \quad (2.1)$$

Où E_{bond} est l'énergie de liaison, $E_{vdWaals}$ l'énergie de van der Waals, $E_{Coulomb}$ l'énergie de coulomb, E_{val} l'énergie d'angle de valance, E_{tors} l'énergie de torsion et E_{overs} et E_{under} sont les énergies respectivement sur et sous-cordination. Les r_{ij} , r_{ijk} et r_{ijkl} sont respectivement les positions relatives entre paires, triplets et quadruplets d'atomes, q_j la distribution charge atomique et BO_{ij} l'ordre de liaison (Bond order) entre paire d'atomes. Une description plus détaillée de chaque terme énergétique est donnée dans la référence [44–46]. A chacun de ces termes énergétiques correspond une fonction analytique paramétrée à la fois sur des données expérimentales et sur des données théoriques calculées par des méthodes quantiques. Permettant aux liaisons de se briser et de se former au cours de la simulations, ReaxFF n'attribue pas de liaisons chimiques prédéfinies des atomes. L'ordre de liaison est calculé instantanément par l'équation suivante en fonction de leur distance inter-atomique.

$$BO'_{ij} = BO'_{ij}{}^{\sigma} + BO'_{ij}{}^{\pi} + BO'_{ij}{}^{\pi\pi} = \exp[p_{b_{0,1}}(\frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}})^{b_{0,2}}] + \exp[p_{b_{0,3}}(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}})^{b_{0,4}}] + \exp[p_{b_{0,5}}(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}})^{b_{0,6}}]. \quad (2.2)$$

Il prend en compte les liaisons σ , π et double liaison $\pi\pi$. Les trois paramètres $b_{0,1} - b_{0,2}$, $b_{0,3} - b_{0,4}$ et $b_{0,5} - b_{0,6}$ sont respectivement les ordres de liaison de σ , π et double liaison $\pi\pi$. À chaque itération, ces ordres de liaisons sont mis à jour pour calculer l'énergie de liaison par la formule

$$E_{bond} = -D_e^\sigma BO_{ij}^\sigma \exp[p_{b_{e,1}}(1 - (BO_{ij}^\sigma)^{p_{b_{e,1}}})] - D_e^\pi BO_{ij}^\pi - D_e^{\pi\pi} BO_{ij}^{\pi\pi}, \quad (2.3)$$

D_e^σ et $p_{b_{e,1}}$ sont des paramètres déterminés expérimentalement ou à partir de la théorie fonctionnelle densité. La rapidité et l'efficacité de ce potentiels par rapport aux approches ab-initio permet de calculer le grand nombre de mécanismes complexes (par exemple l'oxydation de surface de métaux ou d'alliages polycrystallins). Il permet également de gérer des systèmes contenant un grand nombre d'atomes pour des temps de calcul expérimentales.

De nombreuses études en dynamique moléculaire ont utilisé ReaxFF pour étudier une large variété composée. Les premières applications portent sur les hydrocarbures [44, 45], les nitramines [50], le système Si/SiO_2 en phase condensée [46], les métaux et métaux oxyde tels que Al/Al_2O_3 [51]. A notre connaissance, il n'y a pas encore une étude avec le potentiel ReaxFF avec une simulation Monte Carlo Cinétique pouvant suivre l'évolution dynamique et structurale en temps expérimentaux.

2.8 Conclusion

ART-cinétique est un algorithme de Monte Carlo cinétique qui permet d'étudier les systèmes complexes et désordonnés présentés. Nous avons introduit la différence en méthode de Monte Carlo cinétique standard et ART-Cinétique. Le potentiel ReaxFF de Lammps nous servira à étudier l'oxydation du silicium décrite dans ce chapitre.

CHAPITRE 3

PROBING POTENTIAL ENERGY SURFACE EXPLORATION STRATEGIES FOR COMPLEX SYSTEMS

3.1 Objectif

Le travail dans ce chapitre a fait l'objet d'un article qui est soumis au Journal of Chemical Theory and Computation et accepté.

Nous comparons divers algorithmes de recherche de minimum global sur une surface d'énergie potentielle. Notre but est de comprendre comment fonctionnent ces algorithmes sur la cinétique des matériaux complexes et d'identifier les différentes étapes pour qu'un système passe d'un minimum local à un autre sans s'y piéger et atteindre le minimum global le plus vite possible.

3.2 Contributions des auteurs

Dans l'ordre sur l'article soumis : Gawonou Kokou N'Tsouaglo (GKN), Laurent Karim Béland (LKB), Jean-François Joly (JFJ), Peter Brommer(PB), Normand Mousseau (NM), Pascal Pochet (PP)

GKN a implémenté le principe de BEP dans ART-cinétique et a écrit la première version de l'article avec NM

LKB, JFJ, PB et NM ont travaillé sur le développement de la méthode numérique de ART-cinétique

LKB, JFJ, PB et PP ont participé à la rédaction de l'article.

ABSTRACT

The efficiency of minimum-energy configuration searching algorithms is closely linked to the energy landscape structure of complex systems. Yet, these algorithms often include a number of steps of which the effect is not always clear. Decoupling these steps and their impacts can allow us to better understand both their role and the nature of complex energy landscape. Here, we consider a family of minimum-energy algorithms based, directly or indirectly, on the well-known Bell-Evans-Polanyi (BEP) principle. Comparing trajectories generated with BEP-based algorithm to kinetically correct off-lattice kinetic Monte Carlo schemes, allow us to confirm that the BEP principle does not hold for complex systems since forward and reverse energy barriers are completely uncorrelated. As would be expected, following the lowest available energy barrier leads to rapid trapping. This is why BEP-based methods require also a direct handling of visited basins or barriers. Comparing the efficiency of these methods with a thermodynamical handling of low-energy barriers, we show that most of the efficiency of the BEP-like methods lie first and foremost in the basin management rather than in the BEP-like step.

3.3 Introduction

Finding pathways towards global minima on the energy landscape of complex materials is a major challenge in many fields[52]. In the last decades, we have observed the multiplication of new approaches for accelerating the exploration of the energy landscape space while still attempting to follow physically-relevant pathways (see, for example, Refs. 53–57).

Because the complexity of energy landscapes increases at least exponentially with system size[58, 59], many efforts have gone into identifying local features that could be used to bias the search towards global low-energy structures. Such knowledge would allow one to generate physically relevant and efficient moves much more quickly, reducing the size of the effective landscape and increasing the probability of constructing pathways leading to global energy minima.

Among the various propositions, a number of groups have suggested, either directly or indirectly, that the Bell-Evans-Polanyi (BEP) principle [60–62], developed in physical chemistry, could also apply to more complex systems [56, 58, 63, 64]. The BEP principle states that the lowest-energy barriers surrounding a local minimum lead to deeper low-energy states ; following systematically the lowest-energy barrier out of a local minimum should therefore rapidly lead to deep minima. It is closely connected to the methods that follow the lowest vibrational normal mode(s) to establish folding pathways and find native states of proteins and other molecules[65]. While the BEP principle has been used mostly for molecules[66], its application to bulk matter is relatively new[56, 63].

Indeed, a simple application of the BEP principle inevitably leads to trapping since the trajectory is fully determined by the local structure of the energy landscape : once at the bottom of a local energy basin, the BEP principle does not allow any escape route into a new basin. This is why recently proposed algorithms have coupled the BEP approach to basin-handling algorithms that force the system out of local basins, ensure a more complete sampling of the landscape. In fact, most energy landscape exploration methods include generally an additional step for handling flickers, i.e. non-diffusive states separated by low-energy barriers that increase the energy landscape complexity without contributing to the system evolution, and frequently visited states. A number of approaches have been proposed for handling these states, including the exact treatment of their kinetics[57, 67–71] and Tabu-like methods, approaches that block already visited states or transitions, facilitating the overall phase-space sampling[72–75]. Because of BEP’s simplicity and its fundamental relation to energy landscape, it is useful to try to disentangle the contribution of the various elements composing recently proposed BEP-based algorithms such as the autonomous basin climbing (ABC) [64] and the minima-hopping [56] methods. In this article, we assess these methods by comparing their application with kinetic Monte-Carlo (KMC), an algorithm known to provide the correct kinetics[76]. This comparison allows us to better understand how these methods work and, more importantly, what the nature of the energy landscape of complex bulk systems is. To do so, we use the kinetic Activation-Relaxation Technique (k-ART), an off-lattice KMC method with on-the-fly catalog building, that handles both disorde-

red systems and long-ranges deformations directly as the reference simulation package, since it provides physically-accurate trajectories with which to compare the efficiency of the BEP-based exploration algorithms[57, 74].

In the following section we describe the implementation of the various methods. We then present results from tests run on two systems : vacancy aggregation in iron and relaxation of an ion-implanted box of crystalline silicon. The significance of these results is presented in the discussion section. When handling flicker states correctly, we find that crossing high-energy barriers is essential to open new low-energy pathways, by moving into unvisited energy basins that can lead to new low-energy structures. On the other hand, while Tabu does not preserve the correct kinetics, it significantly raises the efficiency of BEP, but does not significantly accelerate the configurational space sampling as compared with standard KMC with flicker-handling.

3.4 Methodology

The comparison presented in this paper is done, first, between two sampling algorithms, kinetic Monte Carlo and the BEP principle. For each of these methods, we apply two different approaches for handling low-energy barriers. All these are run using the kinetic Activation-Relaxation Technique (k-ART) package as a base[57, 74]. In this section, we first describe the k-ART package and then each algorithm separately.

3.4.1 The kinetic Activation-Relaxation Technique

The kinetic Activation-Relaxation Technique (k-ART) is an off-lattice kinetic Monte Carlo algorithm (KMC)[76] that lifts many of the technical restrictions preventing its application to complex materials[57, 74]. Traditionally, KMC uses a fixed, preconstructed event catalog to compute the rate of escape from a local minimum and brings forward the simulation clock according to a Poisson distribution.[76, 77]. This choice limits the atomic motion to discrete states, which are generally crystalline positions, preventing its application to disordered or defective materials, alloys and, in many cases, semiconductors, and leaving aside much of long-range elastic effects on energy barriers and kinetics.

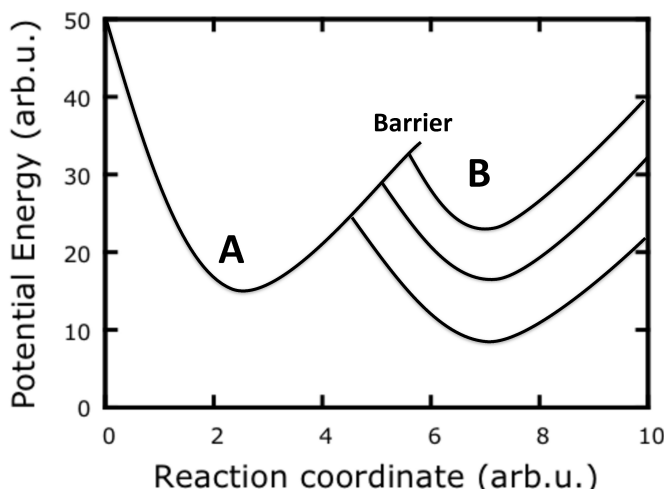


Figure 3.1 – The Bell-Evans principle : if all local-energy basins are similar in size, then selecting the lowest-energy barrier from an initial minimum (A) will lead to the lowest-energy minimum in (B) and an overall faster energy relaxation.

While k-ART is described in details in Refs. 57, 78, 79, it is useful to provide here a short description of the algorithm. Updating the system in k-ART can be described as a four-step process :

1. After a move, all atoms are inspected for changes in local environment. A spherical region around each atom, with a radius typically set to between 5 and 7 Å, is defined. A bonding graph is constructed between atoms within this region, by connecting nearby atoms within a preset cut-off, generally fixed between the first and second-neighbor. Using NAUTY[80], a topological analysis library, we identify the unique automorphic group associated with this bonding graph, irrespective of the various symmetry operations. This allows us to construct a discrete and reusable catalog even for totally disordered systems.
2. For each new topology encountered, excluding the crystalline ones that would only lead to improbable events on the simulation timescale, we launch a series of event searches using the latest version of ART nouveau[81, 82]. For the two systems studied here, we launch 50 random event searches for each new topology and restrict our search to events with an energy barrier less or equal to 5 eV, generating on average between 3 and 5 events per topology and therefore per atom in a non-

perfectly crystalline environment. To ensure a complete catalog, new searches are also regularly launched on the most common topologies.

3. Once the catalog is updated to include events associated with the new topologies, all events corresponding to the current configuration are placed in a binary tree in preparation for the KMC step. All barriers corresponding to at least 99.99 % of the rate, computed with constant prefactor, are then reconstructed and fully relaxed to account for geometrical rearrangements due to short- and long-range elastic deformations. The final individual and global rates are therefore associated with the exact conformation.
4. Finally, the standard KMC algorithm is applied to select an event to execute it and advance the clock according to a Poisson distribution. Once the event is executed, we return to (1) for the next step.

Using topological classification coupled with unbiased open search for transition states, k-ART handles events without regard to the presence or not of a crystalline sub-structure, constructing the event-catalog as the system evolves and fully taking care of all elastic effects. Parallelizing event searches over tens to hundreds of processors [57, 78], k-ART has been applied with success to highly defective crystals[40, 83–85], alloys and even amorphous materials[41], generating atomistic trajectories on time scale of 1 s or more and providing insight in the long-time dynamics of these systems.

3.4.2 Implementing the Bell-Evans-Polanyi Principle

The Bell-Evans-Polanyi (BEP) principle is based on the observation that the local curvature on the energy landscape is almost constant for given systems[63]. Taken to its extreme (see Fig. 3.1), BEP implies that the barrier height out of a local minimum is a direct indicator of the depth of the following energy minimum so that, to obtain the maximum relaxation in a single step, one should select the lowest available energy-barrier.

Implementing the Bell-Evans-Polanyi principle is straightforward within k-ART. We follow steps (1) to (3) according to the description above. The only difference is that after

all barriers have been relaxed, the lowest-energy barrier is systematically selected within the limits of the flicker handling method as discussed in the next subsection. Although time has no physical meaning with the BEP approach, we still use the KMC rate to assign a clock to the BEP evolution for comparison with k-ART results.

3.4.3 Handling flickers

The efficiency of event-based simulations is limited by the presence of flickers, non-diffusive states of similar energy separated by a low-energy barrier with respect to those leading to structural evolution. When the KMC or BEP strategy, as defined above, is applied to any system with more than a few barriers, simulations become trapped rapidly within flickers that seize all computational efforts without structural evolution. Many efforts have gone into handling flickers since KMC was first introduced to material sciences, 25 years ago[76]. Here we consider two approaches : the basin auto-constructing Mean-Rate Method (bac-MRM)[57], that we have adapted from Puchala *et al.*'s Mean-Rate Method[69] and a simple barrier-based Tabu[72–74].

The bac-MRM, discussed in detail in Ref. 57, handles flickers by merging the associated states within a single basin, solving the internal dynamics analytically, projecting the solution onto the various exit pathways, and correcting their respective rate. Since the bac-MRM is statistically exact and since by definition the in-basin states have very close energy, it is possible to adjust the basin barrier cut-off as the simulation evolves to prevent it from being trapped.

When the focus is on sampling configurations rather than following the right kinetics, it is possible to limit or even forbid the visit of already known states. In barrier-based Tabu, when a barrier is selected, we compare the trajectory, i.e. the displacement from the initial to saddle to final state, with the last N moves (see Ref. 73 for more details). If the displacement is not in the database, the event is generated, otherwise, the configuration is left in the initial or final state according to their respective Boltzmann weight. The transition can be completely forbidden for the rest of the simulation or blocked for a number n of steps, hence the name *Tabu*. Here we select $n = 50$.

3.4.4 Links to other algorithms

K-ART simulations apply the kinetic Monte-Carlo algorithm coupled with the bac-MRM, which offers a statistically correct kinetics[57]. Methods such as the autonomous basin climbing[64] and the minima-hopping[56] minimization algorithms, for their part, generate trajectories that go over the lowest-available energy barrier separating two energy basins, following BEP. To avoid getting trapped into local minima, both of these methods implement Tabu-like algorithms to prevent revisiting the same minima over and over again. More precisely, ABC adds a bias potential to the visited states while minima-hopping increases the kinetic energy of the MD pulses when previously found states are revisited.

If the implementation details for the various BEP-based algorithms differ, the effect is very similar : states are never formally blocked with either ABC or minima-hopping approaches but the bias potential and the MD pulse do not impose any formal upper limit to the energy barrier that can be crossed when the system is trapped in a local basin. The resulting escape is therefore very close to Tabu and differ fundamentally from flicker-handling methods, such as bac-MRM, that keep an energy threshold that guarantees the correct kinetics (see Fig. 3.2 for a cartoon picture).

The simplified implementation of the various BEP-like algorithms that is used here allows us, therefore, to identify more clearly the role of the various elements found in the published methods.

3.4.5 Systems studied

We compare the KMC and BEP methods and the impact of flicker handling on two different systems : (1) the aggregation of 50 vacancies inside a 2000-atom box of bcc iron described with the Ackland potential [86] and (2) the relaxation of a 27000-atom box of c-Si disordered through the implantation of a single 3-keV Si ion and described with the Stillinger-Weber potential[87]. Both systems are run at 300 K and at constant volume corresponding to crystalline density.

For the iron system, we start with a 2000-atom bcc Fe cubic box and remove 50

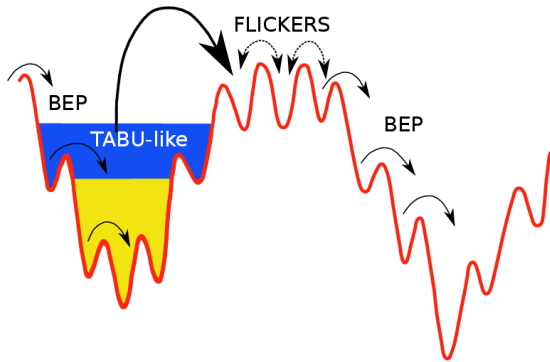


Figure 3.2 – A model of energy landscape of complex material with a number a deep energy basins as well a flickering states that are sampled with BEP and Tabu-like methods.

atoms at random. Both BEP and KMC simulations are launched after a simple local energy minimisation. For the Ackland potential, the vacancy diffusion barrier is found to be 0.64 eV with MD[86] and ART nouveau. At 300 K, aggregation from random vacancies into 9 to 10 vacancy clusters was found to take on the order of 1 ms in three independent off-lattice KMC simulations[83, 88, 89].

The initial configuration of ion-implanted Si is described in detail in Ref. 40. A 3-keV ion is first implanted in a 100 000-atom Stillinger-Weber box[87] with two surfaces along the z-direction and periodic boundary condition (PBC) along the x and y directions and is then relaxed for 10 ns using NVT molecular dynamics at 300 K. A block of 27 000 atoms surrounding the disordered region is then extracted and placed into a cubic cell with PBC along the three axes. The kinetics of relaxation with k-ART and bac-MRM was found to be in excellent agreement with nanocalorimetric measurements[40, 84].

3.5 Results

3.5.1 Basin Mean Rate Method

We first compare the k-ART and BEP relaxation methods coupled with the bac-MRM using the Fe system. For the initial state of a 2000-atom bcc-iron box see supplemental

material. We run three independent simulations for BEP and two for KMC. Each run is about 1300 k-ART steps not counting flickering steps that are handled with the bac-MRM. Fig. 3.3 report the evolution of the total energy as a function of KMC step and as a function of time respectively.

The five simulations, using either k-ART or BEP, follow a similar trajectory for the first 100 steps or so. At that point, all BEP simulations are trapped at an energy about 7 eV below the initial configuration for the rest of the simulations (more than 1000 steps further for each run), unable to find pathways to more relaxed states while the KMC simulations evolve the system for the whole run, finishing between 25 and 28 eV below the BEP runs. Projecting these runs on a time axis, we see that the two methods follow the same path until about 10 μ s, at which point the clock for BEP runs slows down noticeably compared to KMC : after 1300 steps, BEP runs reach about 100 μ s compared with 1 to 10 ms for KMC.

This difference in effective time is not caused by the handling of flickers, since both k-ART and BEP use, here, the bac-MRM. Indeed, these BEP simulation results are consistent with Fan *et al.*[90] recent work using the Autonomous Basin Climbing (ABC) method, a BEP-like approach[64]. Using the same 50-vacancies Fe system, ABC simulations produced an energy drop of 13 eV during a simulation lasting 20 000 s, while k-ART reaches the same energy level in the first 500 μ s of simulation and continues to relax well-below ABC's level. Fig. 3.4 compares the performance of k-ART with KMC with that of Autonomous Basin Climbing (ABC) for this system.

To understand the difference between these two methods, we look at the time evolution of the average vacancy cluster and the mono-vacancy fraction for one BEP and KMC simulation (Fig. 3.5 (a)) . These correspond respectively to the green and blue lines in Fig. 3.3. As for the energy, structural evolution for the two simulation types follows a similar path for the first 10 μ s, which corresponds to the clustering of about 38 % of the initial value of the vacancies into small clusters (averaged cluster size equals two). At that stage, the structural evolution of the BEP run comes almost to a stop while the aggregation continues with KMC simulation with clusters reaching an average size of 13 as the proportion of mono-vacancies falls to less than 12.5 % of the initial value. This

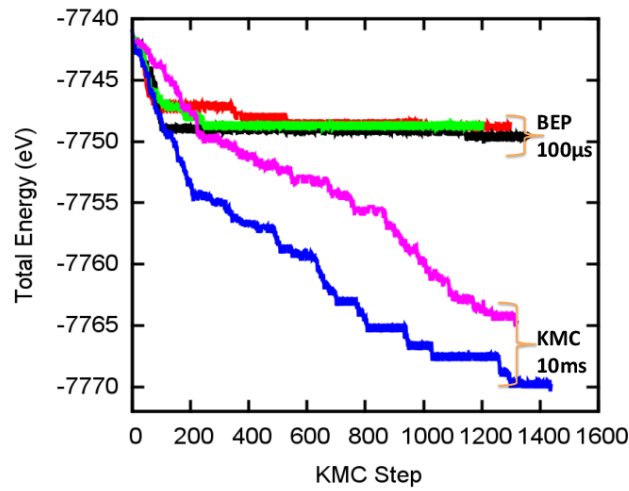


Figure 3.3 – Evolution of the potential energy for three BEP and two KMC runs of the 50-vacancy Fe system as a function of simulation step.

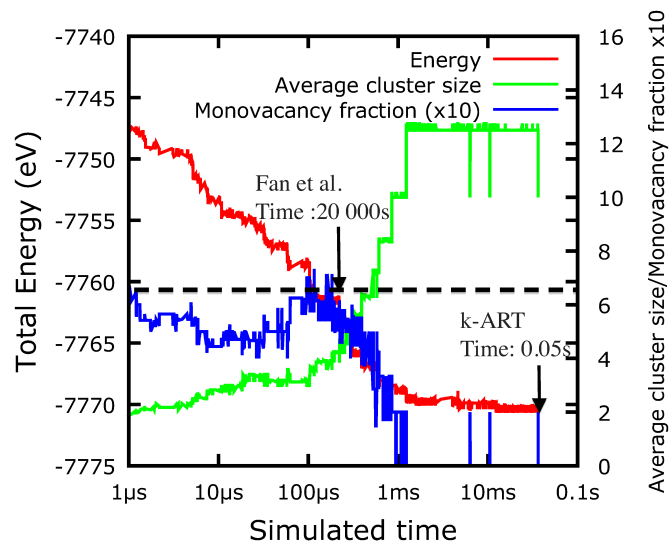


Figure 3.4 – Comparison of k-ART vs. ABC relaxation for the Fe system. Red line : total energy evolution as function of logarithmic of simulated time ; green line : evolution of cluster size ; blue line : evolution of the fraction of mono-vacancies. The horizontal dashed black line corresponds to the energy level reached after 20 000 s with ABC.

supports the relation between BEP and Fan *et al.* simulation observed for the total energy (blue line in Fig. 3.4), where the mono-vacancy fraction decreased to only 52 % of the initial value (averaged size 6) after 20 000 s. The structural difference between the final BEP and KMC states is clearly seen in the snapshots taken during the evolution of both simulation types (Fig. 3.5(b)). Even at 800 simulations steps, we note a difference in the number of isolated vacancies between the two types of runs.

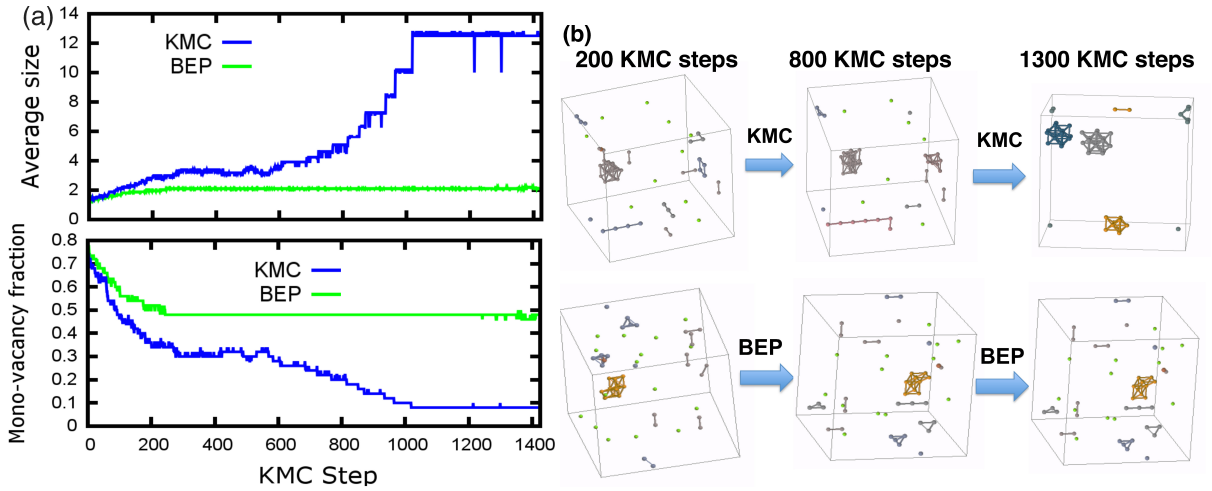


Figure 3.5 – (a) Comparison of k-ART vs. BEP for structural evolution for the Fe system. Top : Evolution of the average cluster size as function of simulation step. Bottom : Evolution of the fraction of mono-vacancies. Blue line : KMC ; green line : BEP ; (b) : Selected snapshots of the atomic configuration for a KMC and BEP runs at 200, 800 and 1300 simulations steps. Only vacancies are shown. Colors are associated with cluster size. Mono-vacancies are coloured in green, cluster containing two vacancies are coloured in grey and tri-vacancies are colored in dark.

To further understand the kinetic evolution of these two simulations sets and their relation to the structure of the energy landscape, we analyze the evolution of the energy barrier height for all *executed* events. Fig. 3.6 (top) shows all the energy barriers for executed events as function of step of KMC and BEP simulations. For KMC simulations, we note that the maximum barrier height increases with the step, but that, in any step frame, the energy barrier distribution remains almost continuous. For BEP simulations we note instead, the maximum barrier height visited – around 0.4 eV – has been reached and that, after this point, the same distribution of barrier is selected until the simulations stopped

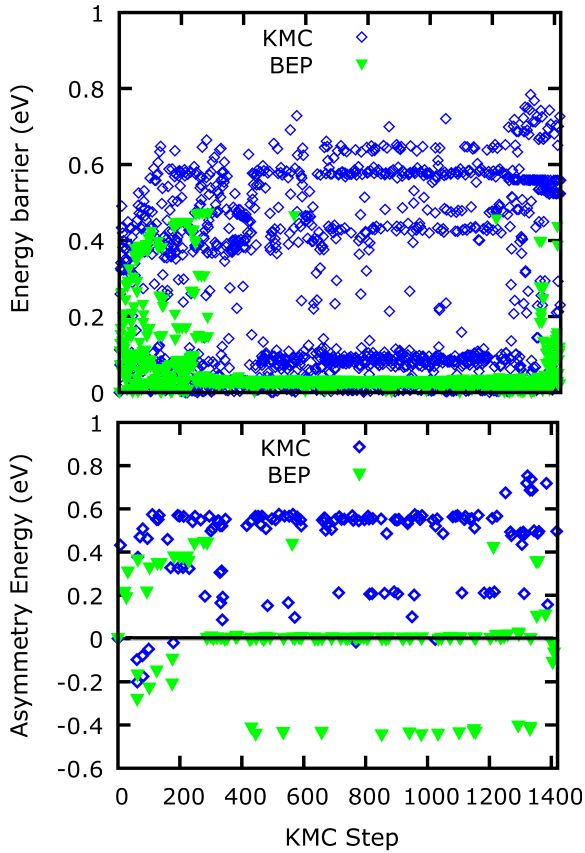


Figure 3.6 – Top : Distribution of the executed energy barriers as function of the simulation step for both BEP (green triangle) and KMC (blue squares) simulations of the Fe 50-vacancy system, bottom : Asymmetric energy, i.e. energy difference between the final and initial energy states, for events within the top highest 10 % energy barrier as function of simulation step in the same system.

after 1300 steps. KMC manages therefore to access activated barriers that are slightly higher, 0.5 eV, than those crossed with BEP, but sufficient to unlock configurations by giving access to new relaxation pathways.

Why would crossing high barriers be so important ? Fig. 3.6 (bottom) plots the energy released by the system, or the asymmetry energy, for executed events associated with the 10 % highest energy barriers calculated in a moving window. In this plot, negative asymmetry energy means that the system has moved into a state of lower energy while positive values are associated with higher energy final states. We see that 93 % of these events lead to states with a higher final energy in KMC simulation versus 53 % events in

BEP simulation. In BEP, crossing these high energy barriers leads, almost half the time, to lower energy states and, as often, to higher energy states while, for KMC runs, the bias is clearly towards higher energy states.

Before discussing the significance of this observation, we first need to check whether these results are seen in other systems.

To ascertain the generality of the results on Fe, we repeated the study on a disordered covalent system with an equal number of vacancies and interstitials : a 27 000-atom ion-implanted crystalline silicon. As shown in the Supplemental materials, both systems provide similar overall results to the Fe system.

3.5.2 Tabu

We now look at the effect of Tabu, an approach that can be applied to handle flickers in kinetic simulations but also to orient relaxation when searching for global minimum. We compare Tabu with bac-MRM using both BEP and KMC sampling techniques. Fig. 3.7 (a) shows the evolution of the total energy for a 2000-atom Fe box with 50 vacancies as a function of simulation step. We note that KMC-bac-MRM provides the fastest overall relaxation, reaching -7770 eV after 2250 steps, almost 80 % faster than Tabu-KMC or BEP. Nevertheless, in the long run, Tabu, irrespective of the sampling method, manages to reach KMC-bac-MRM's relaxation level and even, in one simulation, achieve a better energy gain.

For large-scale complex system, Tabu becomes less efficient. Fig. 3.7 (b) presents the total energy evolution as function of simulation step of a 27000-atom box of c-Si disordered through the implantation of a single 3-keV Si ion for two runs of BEP with Tabu and one run with bac-MRM, and two runs of KMC with Tabu and one run with bac-MRM . We see the two simulations using Tabu with BEP held at high energy state and Tabu with KMC simulation descending following the same pathway as with bac-MRM with KMC , due, in part, to the limited 50-step memory kernel used here.

Fig. 3.8 gives the energy released for all *selected* events for one Tabu-BEP and one Tabu-KMC simulation for the top 10% highest executed energy barriers crossed calculated over a moving time window. Analysis of the energy barrier height evolution for

these simulations shows that Tabu-based simulations display a similar rate of visiting higher final energy states as previously observed for KMC-bac-MRM : 84 % of Tabu-KMC events and 93 % Tabu-BEP events lead to higher energy states. This explains why Tabu approaches can be, on average, as efficient as KMC-bac-MRM for finding low-energy states. By blocking already visited directions, Tabu effectively forces the system to sample the more asymmetric states that lead to overall lower-energy configurations. This might explain also why, since minima-hopping uses a Tabu-like approach, by systematically increased the exit energy, the method remains efficient even though it is based on the BEP principle[56, 63].

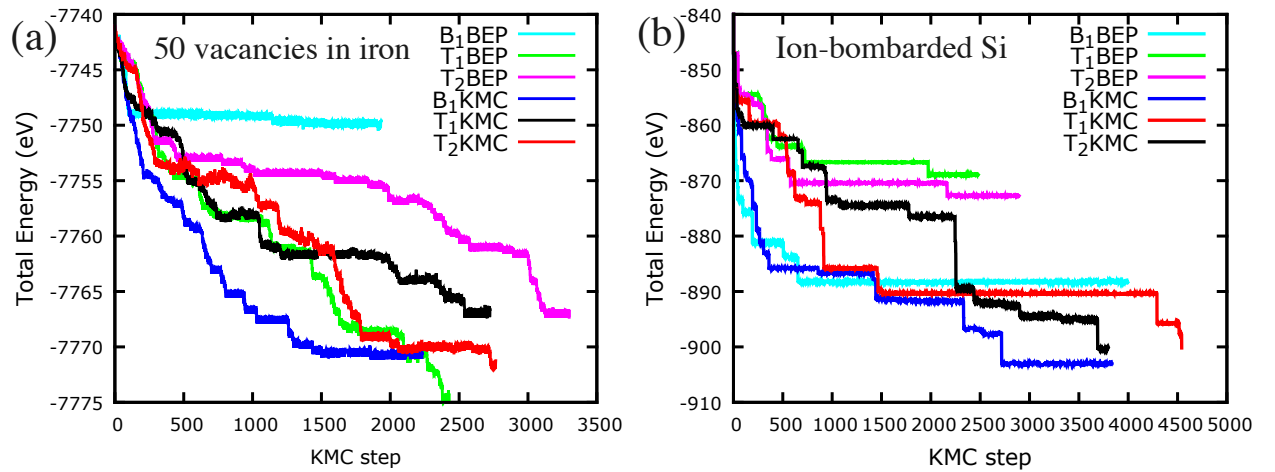


Figure 3.7 – Evolution of the potential energy as a function of simulated step for various simulations ; (a) : (Fe vacancies system) BEP with bac-MRM (B_1 BEP), two independent BEP runs with Tabu (T_1 BEP and T_2 BEP) and the same with KMC (B_1 KMC, T_1 KMC and T_2 KMC) ; (b) : (ion-implanted Si) BEP with Tabu and 1 run with bac-MRM, and 2 runs of KMC with Tabu and 1 run with bac-MRM

In spite of these similarities, it is important to remember that bac-MRM is statistically exact, contrary to Tabu, and that it preserves the correct dynamics of the system. For example, analysis of energy evolution for the four Tabu simulations shows sudden staircase-like decrease for the energy (Fig. 3.7), a behavior that is not observed with the bac-MRM simulations.

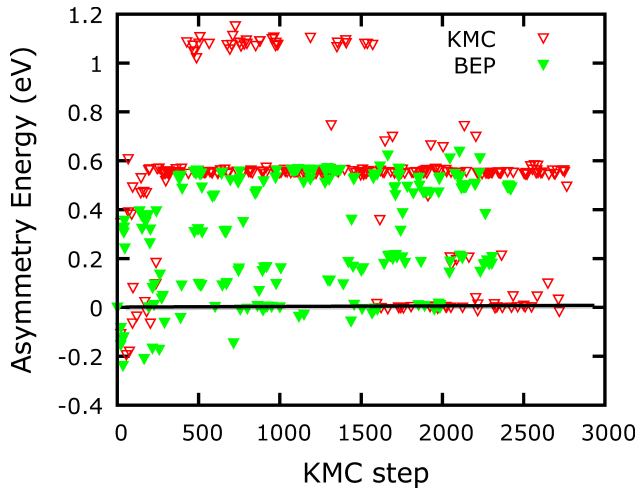


Figure 3.8 – Asymmetric energy, i.e. energy difference between the final and initial energy states, for events within the top highest 10 % energy barrier as function of simulation step for the Tabu-based KMC and BEP simulations of the 50-vacancy Fe system.

3.6 Discussion

These results allow us to better understand the applicability of the BEP principle to bulk systems, the importance of the flicker-handling methods as well as more about the structure of the energy landscapes.

As discussed in the introduction, the BEP principle was formulated many decades ago and it has helped to understand various kinetic phenomena in chemistry. In its simplest form, it states that around a given local energy minimum, the lowest energy-barrier will lead to the lowest energy state among those directly connected to the initial minimum. In a recent paper, Roy and collaborators showed that a relaxed version of BEP is applicable to bulk systems : crossing a small barriers has more chances to lead to a deep minimum than crossing a high-energy barrier.[63]

This observation is correct, but incomplete. Extensive characterization of the energy landscape of amorphous silicon (a-Si), for example, has shown that in fact for any event the forward and reverse barrier height, i.e. the barrier height computed from the initial and the final minima, respectively, are totally uncorrelated [91]. This general observation that also holds, at least, in ion-bombarded Si[84]. Since the depth of the final well, as measured from the initial state, is the difference between the reverse and the forward

barrier height, this absence of correlation means that, on average, lower forward energy barriers do lead to deeper minima, which explains some of the success of the application of the BEP principle to materials[92, 93]. Fundamentally, therefore, the structure of the landscape does not correspond to the original BEP principle, which states that there is a direct correlation between the barrier height and the depth of the final minimum.

Since the BEP principle is correct locally on average, even though for the wrong reasons, is strictly following the lowest available energy barrier, in respect of the BEP principle, an efficient global minimization approach ?

Results presented in the previous section show that it is not the case, as should be expected for complex materials. To relax efficiently, both the Fe vacancy and the ion-implanted Si systems require crossing barriers that do not correspond to the lowest ones available in order to land into higher energy states, a move that goes beyond BEP-based approaches. As was shown recently in ion-implanted c-Si and a-Si, accessing these high-energy states is essential to open new low-energy pathways, by moving into unvisited energy basins that can lead to low-energy structures[40, 41]. This so-called *replenish and relax* mechanism explains why, when treating correctly the local flickering dynamics, BEP approaches cannot be as efficient as standard KMC methods. Clearly, systematically selected lower energy barriers are not sufficient to exit local energy basins.

Why then do BEP-based relaxation methods succeed in finding low-energy states ? The crucial step is in the way the code handles local-energy traps. When applied to BEP runs, for example, Tabu manages to prevent the trajectories from getting trapped, allowing simulations to reach energy levels similar to those obtained with the KMC method, in a similar number of steps. This is done, essentially, by violating the BEP principle, and systematically blocking the lowest energy barrier, allowing the system to cross over higher energy ones. Tabu, as was shown by Grebner *et al.*[75], even enhances sampling of efficient search methods such as simulated annealing and Basin Hopping[54].

These results confirm that efficient energy minimization in a bulk system cannot be based on the BEP principle alone for two reasons. (i) The BEP principle is not exact : it is the absence of correlation between the forward and backward energy barriers that explains why lower-energy barriers tend to lead to deeper energy minima, not a speci-

fic correlation between these two quantities. (ii) More important, complex systems are composed of many minimum-energy basins, it is therefore necessary to go over higher-energy states in order to reach new deep-energy minima. This can be done either by using a physically-based kinetic algorithm such as simple MD[94] or KMC or by systematically limiting the available phase space to non-visited regions[64, 75], in effect forcing the system to move over these high-energy barriers.

These results allow us to better understand what the crucial elements explaining the efficiency of recently proposed BEP-based algorithms are. They also demonstrate that in out-of-equilibrium systems the odds of revisiting the same basin, when it does not correspond to the global minimum, is small. While, in this case, efficient sampling is helped by the capacity of selecting from a distribution of energy barriers and not only from the lowest-one, it is not necessary, then, to have very aggressive approaches to block regions of the phase space. This is why standard KMC with kinetically-correct flicker handling algorithms is as efficient as BEP methods with Tabu-like approaches for avoiding trapping.

3.7 Conclusion

In this paper, we use kinetic ART, an on-the-fly off-lattice kinetic Monte Carlo algorithm that incorporates exactly all elastic effects to assess the role of the various elements of recently proposed Bell-Evans-Polanyi (BEP)-based method. We did so by comparing BEP with KMC as both were coupled to various methods for handling flickering states and traps.

Testing these methods on two systems we find that, as would be expected, pure BEP simulations, even when handling low-energy flickering states, become trapped rapidly in relatively high-energy configurations while KMC runs manage to find ever lower energy states (on the simulation time scale). It is possible to overcome BEP's limits by adding a Tabu criterion on the visited transition states, similarly to what was observed coupling Tabu to efficient searching algorithms. [75] Even a relatively short memory kernel, with 50 states, is sufficient to bring the efficiency of the BEP method on par with KMC, even

though the correct kinetics is lost.

This comparison of various algorithms used for sampling energy landscape allows us to better understand the crucial *replenish and relax* steps, necessary to escape local energy minima in complex system, confirming recent results[84] and helping to understand why and how BEP-based method work. They also point to the primary importance of handling the exit from a local basin, a step that can be achieved through a number of approaches.

Better understanding of the workings of recently proposed minimization algorithm should help us develop more efficient minimization methods but also relate these more closely to the structure of complex systems' energy landscape itself, which remains the fundamental goal of all these methods.

3.8 Supplemental material

3.8.1 Ion-bombarded crystalline silicon

3.8.1.1 bac-MRM

Fig. 3.9 shows the initial configuration of two systems, top for bcc iron and bottom 27000-atom box of c-Si after the implantation. We consider a disordered system with an equal number of vacancies and interstitials : ion-implanted crystalline silicon. This model system has been studied extensively, both experimentally and theoretically, over the years[40, 95–97]. Here, we follow the relaxation of a 27000-atom box of Stillinger-Weber [87] c-Si disordered through the implantation of a single 3-keV Si. After 1 ns of MD, the implantation yields 152 defects (interstitials and vacancies) distributed into about 30 clusters ranging in size from 1 to 30 with most of them counting between 4 and 7 defects. This configuration serves as the starting point for all simulations in this section.

Fig. 3.10 presents the energy evolution of 3 BEP and 3 KMC simulations over k-ART and, in inset, as a function of time. All simulations are run for about 4000 k-ART steps with an overall similar behavior for BEP and KMC runs to what had been observed

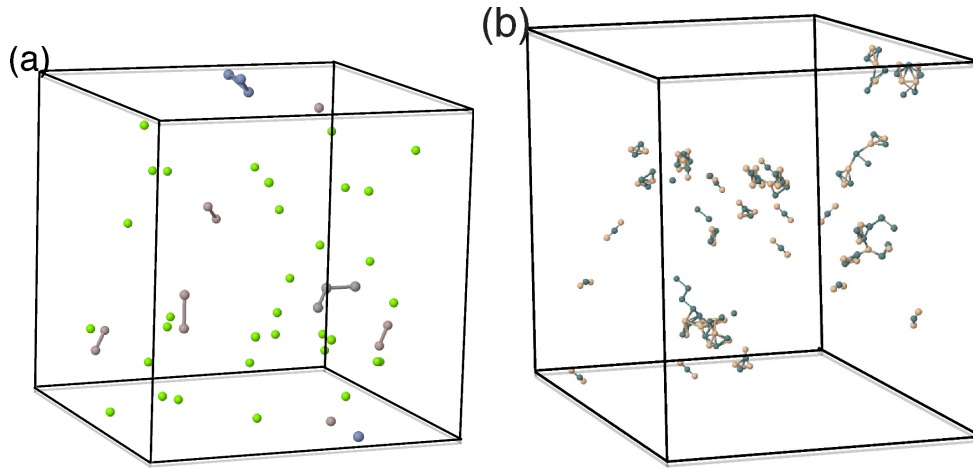


Figure 3.9 – (a) : the initial state for a bcc-iron box. Mono-vacancies are colored in green, cluster containing two vacancies are colored in grey and tri-vacancies are colored in dark. (b) The initial state for a 27000-atom box of c-Si after the implantation of a single 3 keV Si atom and relaxation, through MD, over 1 ns. Interstitials are colored in beige and vacancies in blue.

for vacancy aggregation in Fe : both BEP and KMC sets follow each other closely for the first μs , corresponding to about 1200 k-ART steps. After this point, the BEP remains trapped onto a constant energy surface while the KMC runs release another 25 eV and access a time scale of up to 10 ms.

The difference in relaxation pathway between BEP and KMC simulations is analyzed using the defect evolution. In the first 100 ns, for both systems, we observe only cluster reconfigurations and single defect migration. Thus, the number of defects remains constant (152). Afterwards, annihilation events dominate during 1 μs and the number of defects passes from 152 to 88 where BEP simulations is locked, vibrating and reconfiguring the defects while k-ART with KMC simulations continue to generate annihilation events by effectively moving distant defects, allowing a further reduction in their number to 64.

Analysis of the energy barrier height evolution for all *executed* events for the three BEP and three KMC simulation shows the same characteristic as observed previously in the Fe system (Fig. 3.11). Fig. 3.12 gives the energy released by the system for the top 10% highest executed energy barriers crossed calculated over a moving time window.

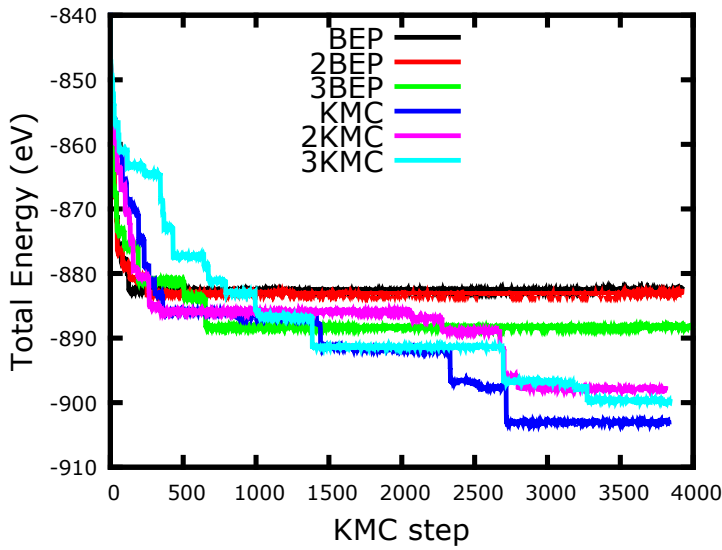


Figure 3.10 – The total energy evolution as function of simulation step for 3 KMC and 3 BEP runs on a 27 000-atom cell of ion-implanted Si. The k-ART runs are launched after a first 1 ns molecular dynamics following a 3 keV single Si implantation.

89 % of these events lead to higher final energy states in KMC simulations vs 43 % events for BEP simulations confirming, here also, the importance of allowing the crossing of barriers that are not the lowest in order to open up new pathways leading, in the end, to lower energy states[40].

Acknowledgement

This work has been supported by the Canada Research Chairs program and by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the *Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies* (FQRNT). We are grateful to *Calcul Québec* (CQ) for generous allocations of computer resources. Gawonou Kokou N'Tsouaglo acknowledges financial support from Islamic Development bank (IDB)

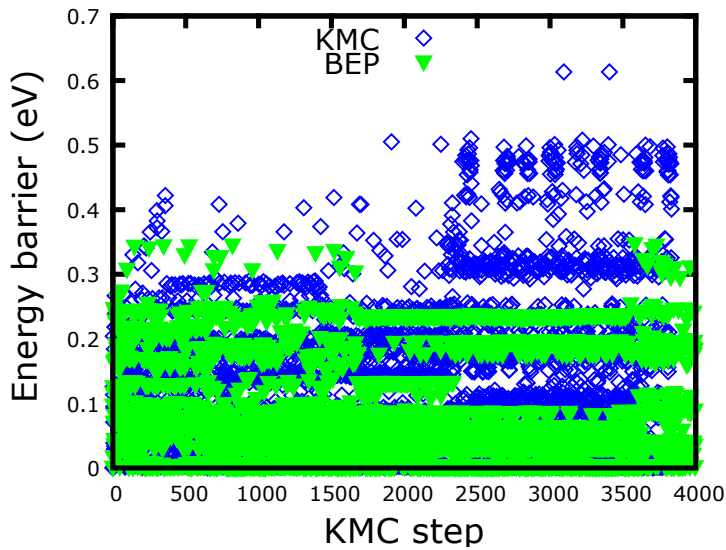


Figure 3.11 – Distribution of the selected energy barriers as function of the simulation step for both BEP (green triangle) and KMC (blue squares) ion implanted Si simulations of a 27 000-atom cell of ion-implanted Si.

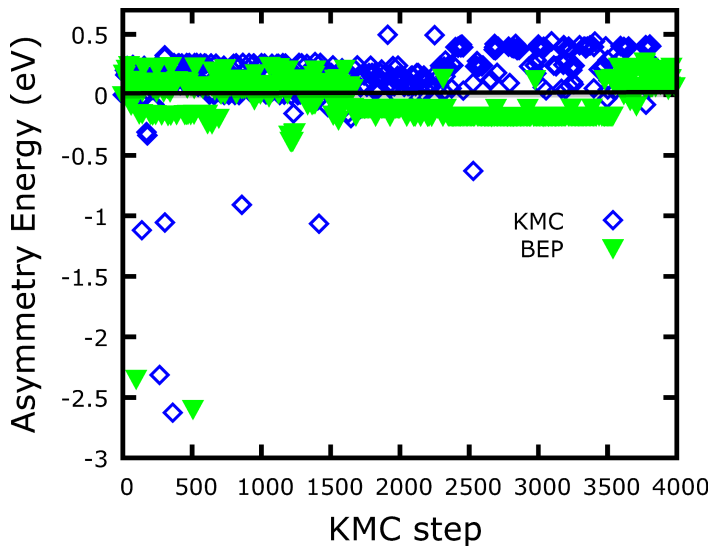


Figure 3.12 – Asymmetry energy, i.e. energy difference between the final and initial energy states, for events within the top highest 10 % energy barrier as function of simulation step for all BEP and KMC runs on the 27 000-atom implanted Si cell. Blue symbols : KMC runs ; green symbols : BEP. (The 89 % events lead in high energy state in KMC simulation vs 43 % events in BEP simulation.)

CHAPITRE 4

MÉCANISME D'OXYDATION DU SILICIUM

4.1 Le silicium

Le silicium, l'élément le plus abondant de la croûte terrestre après l'oxygène, est présent dans la majorité des objets qui nous entourent. Il cristallise dans un réseau cubique à faces centrées dont la moitié des sites tétraédriques est occupée (structure diamant). Le paramètre de maille est de 5,43 Å et la distance Si-Si, de 2,35 Å dans les conditions normales de pression et de température. Il est un semi-conducteur à gap indirect de valeur 1,12 eV. À l'état solide, le silicium existe sous deux formes : la forme cristalline (figure. 4.1) et la forme amorphe dans laquelle les atomes sont désordonnés et ne sont pas rangés de façon régulière définissant une structure cristalline. Le silicium est largement utilisé sous forme massive pour ses propriétés semi-conductrices dans presque tous les domaines de la technologie.

4.2 La silice

La silice est la forme naturelle du dioxyde de silicium (SiO_2) et est l'un des composés inorganiques les plus abondants sur la terre. On la trouve sous 3 formes à savoir cristalline, vitreuse et amorphe selon leur arrangement atomique due à la mauvaise croissance de l'oxyde. Elle est constituée de motifs tétraédriques SiO_4 liés entre eux par les atomes d'oxygène (figure. 4.2). La liaison atomique $Si - O$ mesure autour de 1,6 Å et la valeur de l'angle entre les liaisons $O - Si - O$ est généralement entre 110° et 180°[98].

4.3 L'importance du système Si/SiO_2 dans la technologie

La matière principale pour les diélectriques de grille des dispositifs métal-oxyde-semi-conducteurs est le dioxyde de silicium (SiO_2) déposé sur un film du silicium cristallin (substrat Si). La silice (SiO_2) présente une résistivité élevée et un point de fusion

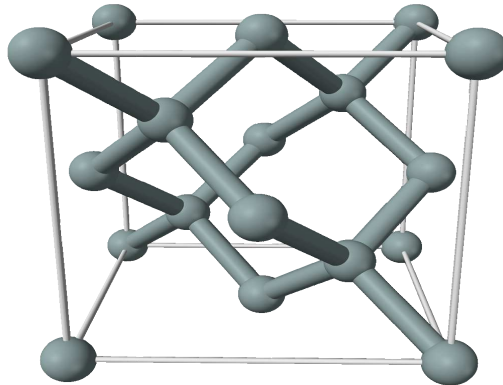


Figure 4.1 – Maille élémentaire du cristal de silicium : cubique à faces centrées dont la moitié des sites tétraédriques est occupée [4]

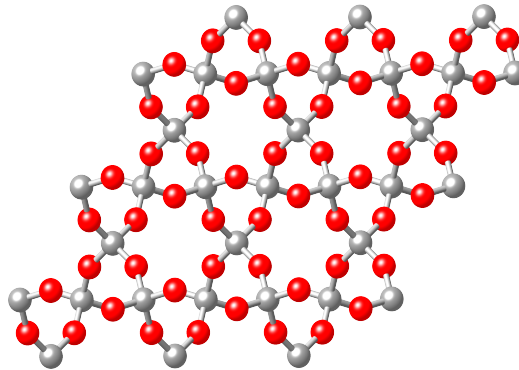


Figure 4.2 – Représentation du réseau de la silice, atomes d'oxygène en rouge et atomes de silicium en gris [5]

élevé. Elle constitue un excellent diélectrique pour le domaine électronique. Elle est un oxyde naturel du silicium qui peut être facilement incorporé aux circuits de silicium du fait que ses couches isolantes adhèrent bien aux couches de silicium et forment une interface Si/SiO_2 avec des défauts de faibles concentrations. L'arséniure de gallium par exemple, ne possède pas ce genre d'oxyde naturel aux propriétés équivalentes. Les propriétés remarquables du SiO_2 et de son interface avec le Si ont permis au transistor à effet de champ métal-oxyde-semi-conducteur (MOSFET) d'être l'élément de base stable et

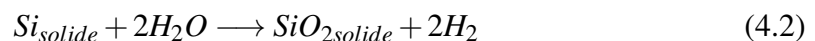
fiable des circuits intégrés. Depuis l'avènement de la technologie des semi-conducteurs des circuits intégrés et l'apparition du MOSFET en 1960, la minimisation progressive de la taille des composants de ce dernier comme prédit par la loi de Moore en 1965 [99] a provoqué un défi dans la communauté scientifique.

De nos jours, cette miniaturisation se heurte à une limite théorique estimée par Muller [100] qui est d'environ 0,7 nm (4 à 5 couches atomiques). Dans ce régime une compréhension à l'échelle atomique devient impérative. Même si, avec la miniaturisation des dispositifs CMOS, l'industrie se tourne vers des composés tels que ZrO_2 et Al_2O_3 qui possèdent une constante diélectrique plus élevée (high-K), l'utilisation du silicium et son oxyde dans le domaine de la microélectronique est omniprésente actuellement et le sera encore dans l'avenir notamment à cause de la facilité de sa croissance.

4.4 Les techniques de croissance de l'oxyde

4.4.1 Les techniques expérimentales

Plusieurs méthodes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sont essentiellement utilisées pour l'obtention de l'oxyde. Les deux techniques principalement utilisées sont : les procédés d'oxydation thermique à haute température (800°C à 1200 °C) et les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). L'oxydation thermique consiste à oxyder le silicium depuis son substrat suivant l'équation :



Si l'oxydation se fait en présence de l'oxygène (équation 4.1), elle est dite sèche. Au cas contraire, c'est-à-dire en présence de la vapeur d'eau (équation 4.2), elle est dite réaction par voie humide. L'oxydation thermique sèche, utilisée depuis plus de 50 ans, est très lente mais donne un oxyde de meilleure qualité pour l'électronique car elle présente très peu de défaut à l'interface par rapport à celle par voie humide. Son principal inconvénient

provient du fait qu'elle se réalise à une haute température, ce qui favorise la diffusion des impuretés déjà introduites dans le substrat du silicium.

Le dépôt chimique en phase vapeur du diélectrique, quant à lui, se réalise à plus basse température. On distingue plusieurs types de dépôts chimiques en phase vapeur dont deux sont principalement utilisés dans l'industrie pour un oxyde de meilleure qualité :

- Dépôt Chimique en phase Vapeur assisté par Plasma (PECVD) : elle se réalise à température inférieure à 350°C sous une pression inférieure à un Torr. Elle présente beaucoup d'avantage sur les autres techniques en fournissant un oxyde de compatibilité totale avec la technologie du silicium [101, 102].
- Dépôt Chimique en phase Vapeur à Basse Pression (LPCVD) : elle se réalise sur une plage de température allant de 500 à 600 °C à une pression comprise entre 0,5 à 1 Torr. Elle est plus simple à réaliser. Son inconvénient provient du fait qu'il est utilisé à température élevée et favorise d'autres processus indésirés.

Ces deux techniques (LPCVD et PECVD) permettent, grâce à l'avancée de la technologie, d'obtenir un taux de croissance beaucoup plus important que dans le cas de l'oxydation thermique.

4.5 Structure de l'interface

Il est reconnu que les propriétés électroniques, électriques et thermodynamiques remarquables de l'interface entre le silicium et son oxyde SiO_2 (oxyde de grille) ont été le facteur clé pour la mise en échelle des dispositifs CMOS [103]. Des efforts ont été consacrés à la caractérisation de cette interface au niveau microscopique au cours de ces deux dernières décennies dans le but de former des films ultra fins d'oxyde de silicium de très haute qualité. Il a été prouvé que ces films croissent sans défaut et avec une faible densité de défauts à l'interface pendant l'oxydation [104]. L'interface est abrupte c'est-à-dire atomiquement plate [105]. Pour la compréhension de la structure de cette interface, plusieurs techniques expérimentales et quelques-unes théoriques ont été effectuées. Sur le plan expérimental, nous pouvons citer la spectroscopie

infrarouge[106], l'Electron-Energy-Loss Spectroscopy (EELS) [107], la spectroscopie Auger (AES)[108], la spectroscopie photoélectronique par rayon X (XPS)[109, 110] et la microscopie à effet Tunnel (STM) [111]. Sur le plan théorique, nous pouvons citer la dynamique moléculaire (MD) [7, 112, 113] et la méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC)[114]. Il a été convenu par ces études précitées qu'il existe une zone de transition appelée « zone sous stœchiométrique» entre la silice et le silicium cristallin. Cette zone est constituée d'étapes intermédiaires entre le silicium cristallin Si^0 et la silice Si^{4+} . Cette zone de transition semble avoir une structure cristalline car elle permet d'adapter la silice amorphe au réseau silicium cristallin [115] [107]. L'épaisseur de cette zone constitue une controverse dans la littérature et dépend de la méthode d'observation expérimentale. Par exemple, en 1983, Hollingeh et al [116] montrent que l'épaisseur de cette zone est environ $0,5 \pm 0,1 nm$ tandis qu'en 1988, par des études avec la EELS, Muller [100] l'a estimée entre 0,3 et 0,5 nm.

La figure 4.3 donne une illustration du modèle de configuration atomique de l'interface Si/SiO_2 , les boules rouges et jaunes représentent respectivement les atomes d'oxygène et de silicium [6].

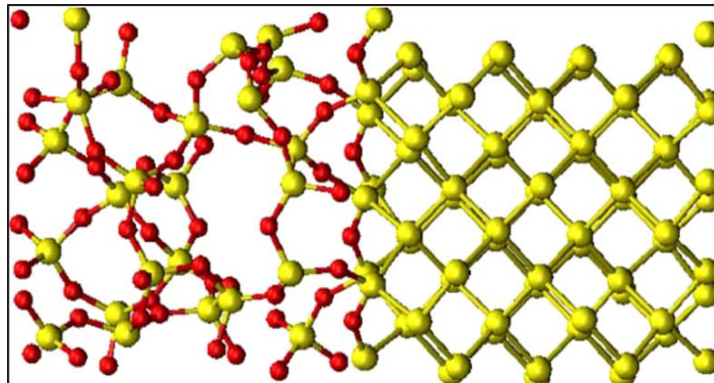


Figure 4.3 – Le modèle de configuration atomique de l'interface Si/SiO_2 , les boules rouges et jaunes représentent les atomes oxygène et de silicium respectivement [6]

La compréhension de la nature des liaisons chimiques et de l'arrangement des atomes à l'interface SiO_2/Si est un problème délicat qui est toujours en débat dans la communauté scientifique. Pour y arriver les chercheurs ont utilisé de différentes techniques

expérimentales telles que la XPS, la SI et la microscopie électronique. Par exemple, Grunthaner et *al.* ont utilisé la XPS et certaines techniques de résolution numérique pour sonder l'état d'oxydation des atomes de silicium dans la zone de transition[109]. Ils ont prouvé que cette zone intermédiaire contient trois états d'oxydations tels Si^{1+} , Si^{2+} , et Si^{3+} [117]. Cependant, ils n'ont pas pu estimer précisément leur quantité relative. A. Bongiorno et A. Pasquarello [118] ont étudié théoriquement cette zone et ont calculé l'énergie de transition associée à chaque état d'oxydation. L'énergie de la formation d'états d'oxydation Si^{1+} , Si^{2+} et Si^{3+} sont respectivement 0,53 eV, 0,56 eV et 0,28 eV. Oh et al. [119] ont montré par les études de photoémission que les degrés d'oxydation du Si^{1+} et du Si^{2+} sont plus proches du réseau cristallin alors que ceux du Si^{3+} sont plus proches de l'oxyde. Avec la spectroscopie infrarouge, on étudie les détails sur la coordination chimique. Le microscope électronique est utilisé par Ourmazd, pour décrire l'ordre cristallographique de la zone de transition. Il suggère que cette interface est abrupte et plane [120]. Les processus et les étapes de la création de cette zone restent toujours très inconnues dans la littérature.

Il est à préciser que le mécanisme qui influence les détails structuraux de cette zone jusqu'à la troisième couche est la reconstruction à la surface du silicium. La reconstruction s'explique par le fait que les atomes à la surface n'ont pas le même environnement local que les atomes en volume. Les atomes proches de la surface tentent de minimiser leur énergie en se réorganisant : c'est la reconstruction. On distingue quatre principaux types de reconstruction avec leur stabilité énergétique[121] qui sont la surface non reconstruite $p(1 \times 1)$, la surface reconstruite $p(2 \times 1)$, la surface reconstruite $p(2 \times 1)$ asymétrique, la surface reconstruite $p(2 \times 2)$ et la surface reconstruite $c(4 \times 2)$. La surface reconstruite $p(2 \times 1)$, la plus utilisée dans la littérature, résulte de la liaison covalente entre deux liaisons pendantes à la surface initiale. Les atomes de silicium qui ont participé à cette liaison s'écartent de leur position cristalline initiale formant un dimère aligné et leur nombre de liaison pendante par atome est réduit à 1. Les autres reconstructions résultent de l'arrangement des dimères à la surface.

4.6 Mécanisme de diffusion à l'interface

Le mécanisme d'oxydation du silicium repose sur la diffusion de l'oxygène atomique qui brise une liaison Si-Si et crée une liaison Si-O à l'interface.

K. Kato [122, 123] et *al.* ont montré que les atomes de dioxygène sur une surface du substrat sont dissociés puis incorporés pleinement sans énergie de barrière d'activation dans la première couche et avec 0,3 eV dans la deuxième couche. Plus récemment, Hemeryck et al. [124] indiquent que la pénétration d'atomes d'oxygène dans les premières couches de silicium cristallin dépend de l'environnement local de l'état initial et final avec des énergies d'activation allant de 0,11 eV à 2,59 eV. Cependant, le mécanisme exact par lequel le processus d'oxydation progresse n'est pas encore entièrement compris à l'échelle atomique. Les atomes dissociés attaquent la liaison Si-Si et forment des ponts Si-O-Si. Selon K. Kato et ses collègues [122] [123], il existe une faible probabilité qu'un atome d'oxygène soit incorporé à la fois directement puis complètement dans la liaison Si-Si et cette probabilité dépend de l'orientation de l'oxygène à la surface du substrat. Par des études théoriques et expérimentales il a été prouvé que l'oxydation d'un substrat de silicium progresse monocouche par monocouche [125].

À partir de la dynamique moléculaire, Uchiyama et al. [7] observent les trois positions stables et les deux positions métastables dans le cas de l'absorption de l'atome d'oxygène qui sont représentées sur la figure 4.4. On note (figure 4.4 a) b) et c)) une première position où un atome d'oxygène (en noir) est respectivement incorporé dans une liaison dimère, dans une liaison arrière et dans une liaison avec un atome d'oxygène positionné dans le brin. Pour les deux autres positions identifiées (figure 4.4 d) et e)), on a deux atomes d'oxygène qui sont positionnés en brin sur un seul atome de silicium et deux autres formant un pont peroxy Si-O-O-Si. A. Bongiorno et al [118] montrent récemment que la distance Si-O diminue avec l'augmentation de l'état d'oxydation. Elle varie de 1,673 Å pour Si^{1+} à 1,620 Å pour Si^{4+} .

Malgré ces nombres importants de travaux expérimentaux et théoriques sur l'oxydation du silicium ces dernières années, de nombreuses questions subsistent. Par exemple, la manière dont les atomes diffusent à la surface du substrat et entrent dans le réseau

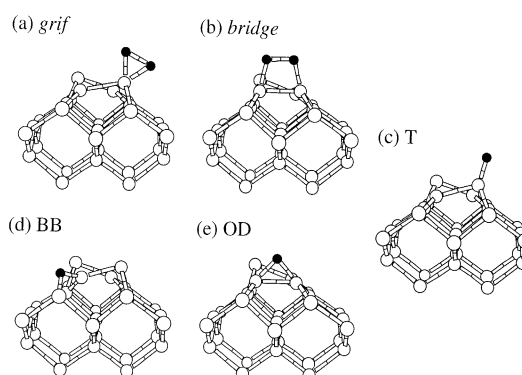


Figure 4.4 – Structures obtenues après adsorption d’une molécule d’oxygène sur une surface de silicium (les atomes de silicium sont en blanc)[7]

$Si - Si$ reste encore peu connue. Les chemins de diffusion associés avec leur barrière sont toujours controversés dans la littérature. Le temps de la progression d’oxydation est mal compris. L’explication de l’oxydation couche par couche est absente dans la littérature. Ces études sont très importantes de nos jours avec la miniaturisation des appareils électroniques dans le but de former des films ultra fins d’oxyde de silicium de très haute qualité dans le domaine de l’industrie microélectronique.

4.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les études théoriques et expérimentales menées pour la compréhension du mécanisme à l’interface Si/SiO_2 au cours de l’oxydation. Le contrôle précis du mécanisme d’oxydation est toujours mal compris. Malgré un certain nombre de modèles d’études théoriques variées sur l’oxydation, l’identification des processus d’oxydation est toujours controversée dans la littérature, faute du potentiel capable de décrire correctement ces mécanismes. Le chapitre suivant apporte une contribution dans ce domaine grâce au potentiel ReaxFF.

CHAPITRE 5

LES MÉCANISMES DES TOUTES PREMIÈRES ÉTAPES D'OXYDATION DU SILICIUM AVEC LE POTENTIEL REAXFF

5.1 Introduction

Les études numériques sur les mécanismes et processus d'oxydation étaient longtemps limitées par la lourdeur des approches quantiques qui interdisent l'utilisation de plus de 100 atomes. En plus de la lourdeur des calculs, on note l'absence des potentiels empiriques capables de décrire correctement la complexité du système silicium-oxygène exactement dans les conditions expérimentales. Il faut aussi ajouter que le nombre des processeurs de calcul des ordinateurs étaient limités. De nos jours ces travaux semblent possibles grâce au potentiel ReaxFF lorsque couplé avec ART-cinétique et grâce à l'augmentation des processeurs de calcul des ordinateurs.

L'objectif principal de ce chapitre est de mettre en place un outil de simulation (potentiel ReaxFF couplé avec ART-cinétique) capable de suivre l'évolution structurale pendant un temps plus long que la dynamique moléculaire et d'identifier les mécanismes de diffusion associés à leurs énergies de barrière. Cet outil de simulation sera utilisé pour suivre l'évolution des toutes premières étapes d'oxydation à la surface reconstruite (2x1) du silicium. Les processus et les mécanismes d'oxydation seront analysés et comparés avec les résultats existants dans la littérature. Après la validation de ces résultats préliminaires, nous allons utiliser cet outil dans le futur pour une étude complète sur les mécanismes d'oxydation pendant des temps expérimentaux et tenter d'apporter des contributions dans le domaine.

D'abord, nous allons décrire les mécanismes de diffusion et les transitions possibles d'un atome d'oxygène comme étant un interstitiel dans une boîte d'atomes de silicium. La connaissance des processus de diffusion d'un atome d'oxygène constitue une bonne base pour comprendre les mécanismes d'oxydation à la surface du silicium. En effet, dans l'oxydation, on a recours à ces processus de diffusion.

5.2 Méthodologie

5.2.1 Paramétrisation du potentiel ReaxFF avec ART-cinétique

L'efficacité de la méthode ART-cinétique repose sur ART-nouveau qui fait la recherche des événements (le point selle, le minimum initial et final) à faible coût informatique. L'utilisation ART-nouveau est basée sur l'utilisation de l'algorithme de Lanczos qui sert à calculer avec une grande précision la plus petite valeur propre λ_1 de la matrice hessienne. L'algorithme de Lanczos et sa technique d'optimisation sont correctement décrits dans la référence [39].

ART-nouveau travaille avec la partie locale du système qui a subi la déformation. L'algorithme de Lanczos est utilisé pour extraire de la matrice hessienne par une projection, les vecteurs qui sont impliqués dans cette déformation locale. Ce qui réduit la taille de la matrice hessienne à diagonaliser pour trouver la plus petite valeur propre. L'obtention de cette petite valeur propre λ_1 de la matrice effective obtenue indique une convergence au point selle. En d'autres termes, elle sert à calculer les énergies de barrières associées à chaque transition. La matrice hessienne est sous la forme suivante

$$H_{i,j}(q_o) = \frac{\partial^2 E(q_o)}{\partial q_i \partial q_j}, \quad (5.1)$$

où $E(q_o)$ est l'énergie du système au point q_o . L'évaluation de la matrice hessienne se fait par une dérivée numérique de la force à ce point q_o par l'équation suivante :

$$H(q_o) = \frac{f(q_o - \delta_L u) - f(q_o)}{\delta_L} + O(\delta_L^2). \quad (5.2)$$

Les paramètres qui doivent être optimisés pour bien utiliser l'algorithme de Lanczos sont la taille de la matrice effective extraite par l'algorithme de Lanczos et le pas de dérivation dans la dérivée numérique. La taille de la matrice hessienne effective dépend du système utilisé et tient compte du nombre d'atomes impliqués dans la déformation locale. Avec cette méthode, le potentiel utilisé doit être continu et dérivable en tout point q .

Le potentiel de Stillinger-Weber (SW) et le potentiel EAM qui sont déjà implémentés avec ART-cinétique sont des potentiels qui sont faciles à utiliser avec l'algorithme de

Lanczos. Le potentiel de Stillinger-Weber (SW) du silicium ne contient pas de charge car l'atome du silicium est neutre et le potentiel EAM utilise une densité de charge qui n'est pas associée à chaque point. Ils sont des potentiels continus dérivables en tout point q . Dans ce cas de potentiel la taille de la matrice hessienne effective et le pas d'itération sont souvent fixés respectivement à 15 et 10^{-3}\AA .

Dans le cas de notre étude, le potentiel ReaxFF est un potentiel qui tient compte de la charge à chaque point. Au cours de la dérivée du potentiel ReaxFF, il peut y avoir des sauts de charge en un point q_i vers un autre point q_j . Ce qui rend le potentiel discontinu et complique son utilisation dans l'algorithme de lanczos. Nous avons procédé à de nombreux tests en variant ces deux paramètres pour l'optimisation. Nous avons obtenu 40 pour la matrice hessienne effective et 10^{-6}\AA pour le pas dérivé. Il faut donc augmenter la taille de la matrice effective pour inclure un nombre importants d'atomes à cause de la réactivité du potentiel ReaxFF. Il faut faire des dérivées "douces" (avec des pas de dérivé très petites). Avec ces paramètres, le potentiel ReaxFF devient un peu lourd à utiliser et augmente le coût des ressources informatiques. Il faut noter qu'avec ces paramètres, nous observons encore dans certaines recherches du point selle, des discontinuités dans la dérivée numérique dues au saut de charges.

5.2.2 Préparation des systèmes de la simulation

Notre étude porte sur deux systèmes :

Le premier système (S_1) est un cristal de 512 atomes de Si dans une boîte de taille $21.72\text{\AA} \times 21.72\text{\AA} \times 21.72\text{\AA}$. Un atome d'oxygène est incorporé en volume. Les conditions périodiques sont appliquées suivant les axes Ox, Oy et Oz. L'objectif de cette étude est de comprendre les processus simples de diffusion d'un atome d'oxygène dans la boîte de silicium qui constituent les bases des réels mécanismes d'oxydation à la surface du substrat.

Le deuxième système (S_2) est un cristal de 512 atomes de Si dans une boîte de simulation taille $21.72\text{\AA} \times 21.72\text{\AA} \times 41.72\text{\AA}$. Les conditions périodiques sont appliquées suivant les axes Ox, Oy et Oz. Cependant, suivant Oz, un vide suffisant a été créé, environ 20\AA , de sorte que la surface libre n'interagisse pas avec la partie inférieure du

substrat. La surface est reconstruite (2x1) comme le montre la figure 5.1. La reconstruction est obtenue grâce à la simulation dynamique moléculaire avec le code LAMMPS à la température 600 K dans l'ensemble NVT sur une durée de 100 ps, avec un pas de temps de 1 fs. La configuration obtenue subit une relaxation avec ART Cinétique pour bien arranger les liaisons à la surface.

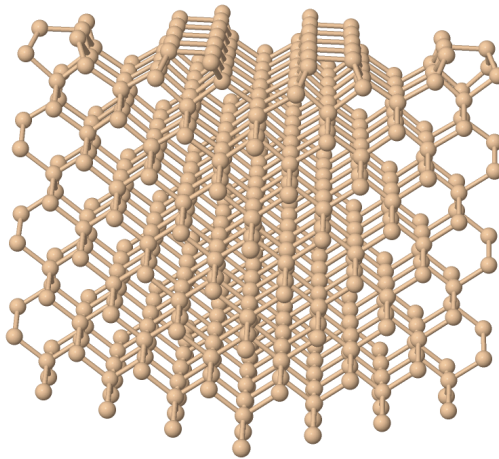


Figure 5.1 – La configuration initiale avec reconstruction (2x1) à la surface suivant l'axe Oz.

5.3 Résultat sur système S_1 cristal de 512 atomes silicium avec atome oxygène

On insère d'abord l'oxygène dans la boîte manuellement à une position prise au hasard. Dans la configuration obtenue après minimisation avec LAMMPS, l'oxygène comme interstitiel est en position formant un angle de $104,1 \pm 0,2^\circ$ avec la liaison $Si - Si$. Cette dernière s'étire de plus de $0,12\text{\AA}$ par rapport aux autres liaisons $Si - Si$ dans le système qui est à $2,34\text{\AA}$. La distance $Si - O$ mesure $1,57\text{\AA}$. Ce résultat est comparable aux études expérimentales avec la spectroscopie infrarouge faites par W. Kaiser qui trouve que l'angle entre la liaison $Si - Si$ et l'oxygène est 100° [126, 127], la distance $Si - O$ est estimée à $1,6\text{\AA}$. W. Kaiser précise que la distance de la liaison $Si - Si$ qui porte l'atome d'oxygène reste inchangée. À notre avis, un atome en interstitiel sur une liaisons dans un cristal parfait va perturber son environnement local, ce qui justifie

ce petit allongement des atomes du silicium porteurs de l'oxygène. En effet, le potentiel ReaxFF est un bon potentiel.

Nous avons lancé une simulation ART-Cinétique de 291 pas à 600 K. La figure 5.2 présente les barrières d'activation traversées en fonction du temps simulé et en fonction du pas Monte Carlo Cinétique. Le nombre de barrières d'activation observé est de 3. Une barrière d'activation de $0,075 \pm 0,001$ eV qui est caractérisée par une rotation autour de la liaison $Si - Si$ avec une probabilité de 83% pour se produire avec un temps d'exécution d'environ 2ps, une autre barrière d'activation de $0,95 \pm 0,01$ eV caractérisée par un déplacement sur une liaison $Si - Si$ avec une probabilité de 15% (A vers B la figure 5.3) avec un temps d'exécution d'environ $5\mu s$ et une barrière d'activation de $1,029 \pm 0,01$ eV avec une probabilité de 2%. On constate que ces événements sont symétriques, c'est-à-dire la barrière de la transition inverse et directe sont égales. Nous n'avons pas remarqué de différence entre l'événement associé à la barrière 0.95 et 1.029 eV, ils ont même chemin de diffusion. La barrière d'activation de $0.075 \pm 0,001$ eV est une barrière qui est fréquemment franchie et ne permettant pas la diffusion de l'atome d'oxygène comme elle est caractérisée par une rotation de la liaison $Si - Si$. Pour avoir la diffusion nous avons appliqué la méthode de bassin. Cette méthode qui est inspirée de la méthode de bac-RMR de Puchala et *al.* [69] permet d'accélérer la simulation et avancer dans le temps si le système reste piégé dans un bassin. Ce qui oblige le système à franchir des grandes barrières et permettre à l'atome d'oxygène de diffuser dans la boîte.

Au cours de cette simulation à 600K, nous n'avons pas remarqué une insertion de l'oxygène dans la liaison $Si - Si$ ni au point selle ou au minimum final après la minimisation. Ce mécanisme arrive à haute température au delà de 1300 K avec une barrière d'activation de $1.29 \pm 0,01$ eV au point selle qui est une position instable. Au cours de la minimisation, l'atome d'oxygène ressort du réseau et se positionne en interstitiel comme observé dans le cas de la simulation de la dynamique moléculaire.

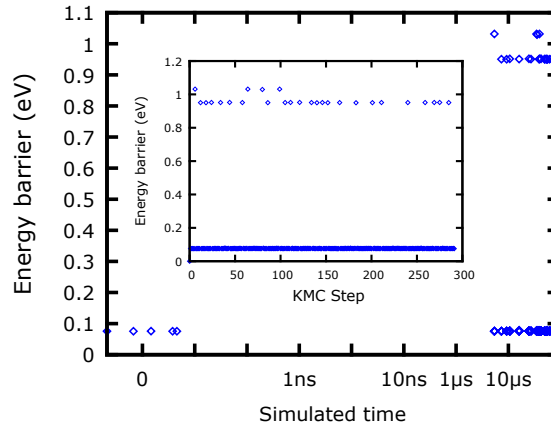


Figure 5.2 – Les barrières d’activation en fonction du temps simulé et en fonction du pas Monte Carlo Cinétique (inséré).

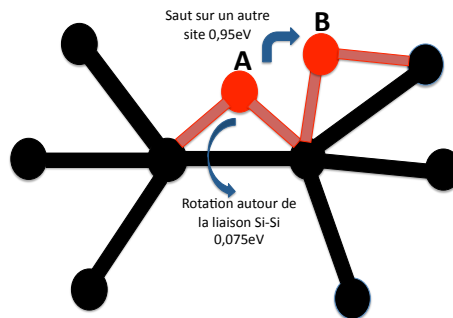


Figure 5.3 – La schématisation géométrie du silicium (noir) entourant l’atome d’oxygène (rouge) en interstitiel dans le crystal.

5.4 Résultat sur système S_2 cristal 512 atomes siliciums avec 32 atomes oxygènes à la surface

Dans cette partie, 32 atomes d’oxygènes sont déposés en position « brin » sur tous les atomes de Si à la surface reconstruite comme observé par Toshihiro Uchiyama et al [7] (figure 4.4 c)). C’est-à-dire les atomes d’oxygène sont sur les liaisons pendantes à la surface reconstruite. Nous avons généré les événements de l’oxygène avec ART-cinétique à la surface reconstruite du substrat.

Nous avons observé une probabilité forte de très faible barrière énergétique allant de 0,09 à 0,11 eV, confirmant les études de Kato et *al.* [122, 123] que l’énergie d’acti-

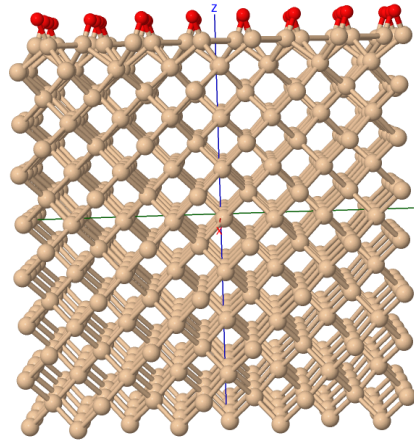


Figure 5.4 – La configuration initiale montrant les 32 atomes d’oxygène à la surface Oz reconstruite du substrat.

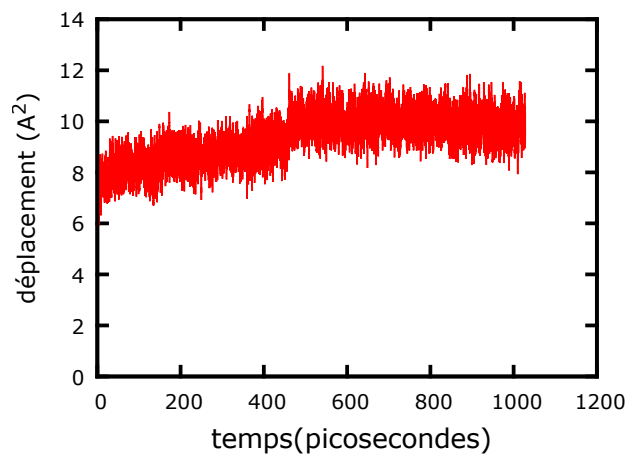


Figure 5.5 – La déplacement d’oxygène en fonction de temps à la surface du substrat.

tion associée au déplacement d’oxygène à la surface du substrat est négligeable. Pour éliminer ces petites barrières, nous avons effectué une simulation dynamique moléculaire avec le code de LAMMPS sur la configuration initial à la température 1000K dans l’ensemble NVT sur une durée de 1 ns, avec un pas de temps de 0,25 fs. La figure 5.5 montre la diffusion des atomes d’oxygène à la surface du silicium. On note une courte diffusion pendant un temps de 50ps et le système est resté presque immobile durant plus 950 ps correspondant à un déplacement quadratique autour de 10\AA^2 . On constate que la diffusion des atomes d’oxygène à la surface silicium conduit à une agglomération des

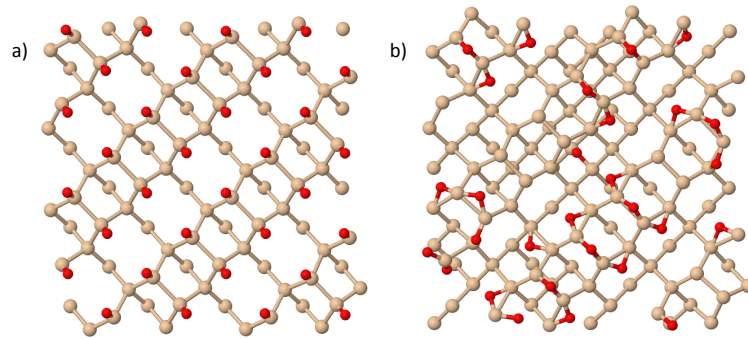


Figure 5.6 – Les configurations montrant l’agglomération d’oxygène sur la surface du silicium a) la configuration initiale et b) la configuration finale après la dynamique moléculaire.

oxygènes à la surface reconstruite. Ce qui confirme les travaux de Y.J. Chabal et al [125] comme le montre bien la figure 5.6

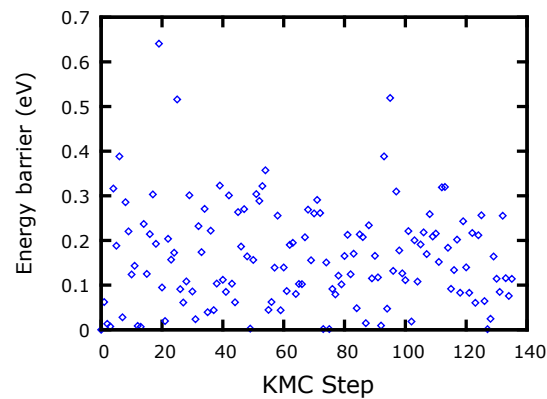


Figure 5.7 – Les barrières d’activation en fonction du pas Monte Carlo Cinétique.

Avec la configuration obtenue, nous avons effectué une petite simulation avec ART-Cinétique à 800K (moins d’une nanoseconde) pour identifier les energies de barrière associées aux atomes d’oxygène à la surface. La figure 5.7 présente les barrières d’activation traversées en fonction du pas Monte Carlo Cinétique. On constate que la plupart des barrières sont situées entre 0,09 et 0,3 eV. Les faibles barrières d’activation ($< 0,2$ eV) sont associées aux déplacements des atomes d’oxygène à la surface reconstruite et le reste des barrières d’activation ($> 0,2$ eV) est associée aux mouvements en profondeur

(vers la deuxième couche) des atomes d'oxygène dans le cristal. Au cours de la simulation, nous n'avons pas remarqué une insertion de l'oxygène dans la liaison $Si - Si$. Les atomes d'oxygène forment toujours un angle avec la liaison $Si - Si$, équivalant aux résultats de Toshihiro Uchiyama et al [7]. L'angle varie entre $94,1^\circ$ et $107,4^\circ$. Les distances $Si - O$ sont toujours égale $1,57\text{\AA}$ comme dans le cas la diffusion de l'oxygène interstitiel dans le volume du cristal.

5.5 Conclusion

Nous avons mis en place un outil de simulation (potentiel ReaxFF couplé avec ART-cinétique) et testé sur deux systèmes. Dans le premier système, nous avons présenté les mécanismes de diffusion d'un atome d'oxygène dans une boîte de silicium. Les résultats obtenus sont en accord avec les études de W. Kaiser en 1956 avec la spectroscopie infrarouge. Ces énergies d'activation obtenues associées à des chemins de diffusion ne sont pas encore connues dans la littérature.

Dans le deuxième système, nous avons testé les toutes premières étapes d'oxydation avec la dynamique moléculaire et ART-cinétique. Avec la dynamique moléculaire, nous avons constaté l'agglomération des atomes d'oxygène à la surface reconstruite observée déjà par Yabal et *al.* Avec l'ART-cinétique, nous avons confirmé les études de Kato et al qui affirment que la diffusion de l'oxygène se fait avec des barrières énergétiques faibles.

Avec l'augmentation de la taille de matrice effective et la diminution du pas de la dérivation, la simulation devient très couteuse comparée avec les potentiels comme EAM ou le potentiel Stillinger-Weber mais largement mieux que la simulation avec la théorie fonctionnelle de la densité.

Ces résultats valident notre outil de simulation. Dans le futur, cet outil nous servira à suivre les étapes d'oxydations pendant des temps expérimentaux et répondre à un nombre de questions qui restent posées. Par exemple, des questions comme la manière dont les atomes diffusent à la surface du substrat ou comment les atomes d'oxygène rentrent-ils dans le réseau $Si - Si$? quels sont les processus dominants dans les étapes d'oxydation?

CONCLUSION

Dans ce mémoire, nous avons fait une étude comparative de divers algorithmes dans le cas de la recherche de l'optimisation globale sur une surface d'énergie potentielle des matériaux complexes et nous avons présenté les toutes premières étapes du processus d'oxydation du silicium par un outil de simulation mis en place.

Dans un premier temps, après avoir introduit les deux méthodes numériques utilisées en matière condensée telles que la méthode de la dynamique moléculaire et la méthode de Monte Carlo cinétique standard, nous avons présenté le concept général de la surface d'énergie potentielle. Nous avons également décrit certaines techniques utilisées pour explorer de manière plus ou moins efficace et déterminer le minimum global sur une surface d'énergie potentielle. Cette détermination du minimum global est très importante et reste toujours d'actualité dans plusieurs domaines et est très compliquée à localiser.

Dans un deuxième temps, nous avons présenté notre algorithme de travail : ART-Cinétique, une version considérablement améliorée de la méthode de Monte Carlo cinétique standard. Les implémentations qui justifient son application sur des matériaux complexes et désordonnés sont décrites en bref. Les potentiels utilisés sont aussi décrits. Un accent est mis sur le potentiel ReaxFF. Un potentiel très réactif qui permet d'obtenir avec une bonne précision les énergies réactionnelles et les barrières d'activations compatibles avec les résultats expérimentaux.

Dans un troisième temps, nous avons évalué et comparé l'efficacité de certains algorithmes de la recherche du minimum global sur la surface d'énergie potentielle. Cette comparaison de divers algorithmes nous permet de mieux comprendre les étapes nécessaires pour échapper les minimums locaux dans le système complexe, confirmant les résultats récents de Béland et *al.* et d'aider à comprendre la force des méthodes pour échantillonner la surface d'énergie potentielle et leur cinétique.

Dans un quatrième temps, nous avons présenté certaines études récentes (théoriques et expérimentales) qui servent de base pour la compréhension des mécanismes d'oxydation du silicium. Il faut noter que ces mécanismes sont toujours controversés dans la littérature.

Enfin, nous avons mis en place un outil de simulation pour étudier les processus d'oxydation du silicium. Cet outil est utilisé pour tester les toutes premières étapes d'oxydation. Les résultats sont validés par certaines données dans la littérature.

En perspectives, nous envisageons poursuivre les travaux vers les temps expérimentaux afin d'identifier les mécanismes réels d'oxydation associés avec leurs énergies de barrières. Nous allons aussi essayer de comprendre la formation de la zone de transition entre la couche SiO_2 et le silicium qui constitue toujours un mystère dans la communauté scientifique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. R. Monasterio Velásquez, *Modeling rough energy landscapes in defected condensed matter*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2010.
- [2] Y. Fan, A. Kushima, and B. Yildiz, “Unfaulting mechanism of trapped self-interstitial atom clusters in bcc fe : A kinetic study based on the potential energy landscape,” *Physical Review B*, vol. 81, no. 10, p. 104102, 2010.
- [3] N. Mousseau, L. K. Béland, P. Brommer, F. El-Mellouhi, J.-F. Joly, G. K. N’T-souaglo, O. Restrepo, and M. Trochet, “Following atomistic kinetics on experimental timescales with the kinetic activation–relaxation technique,” *Computational Materials Science*, 2014.
- [4] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Silicium>.
- [5] “<http://fr.wikipedia.org/wiki/silice>,”
- [6] D. Yu and G. S. Hwang, “Structure and dynamics of ge in the si–sio₂ system : Implications for oxide-embedded ge nanoparticle formation,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 11, no. 12, pp. P17–P19, 2008.
- [7] T. Uchiyama, T. Uda, and K. Terakura, “Desorption of sio molecule from the si (100) surface,” *Surface science*, vol. 474, no. 1, pp. 21–27, 2001.
- [8] S. Goedecker, “Minima hopping : An efficient search method for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems,” *The Journal of chemical physics*, vol. 120, no. 21, pp. 9911–9917, 2004.
- [9] F. H. Stillinger, “Exponential multiplicity of inherent structures,” *Physical Review E*, vol. 59, no. 1, p. 48, 1999.
- [10] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *et al.*, “Computer simulation of liquids,” 1987.
- [11] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*, vol. 1. Academic press, 2001.

- [12] M. S. Daw and M. I. Baskes, “Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals,” *Physical Review B*, vol. 29, no. 12, p. 6443, 1984.
- [13] M. S. Daw, S. M. Foiles, and M. I. Baskes, “The embedded-atom method : a review of theory and applications,” *Materials Science Reports*, vol. 9, no. 7, pp. 251–310, 1993.
- [14] Lammmps, “<http://lammmps.sandia.gov>,”
- [15] M. Hayoun, “La méthode de monte carlo metropolis,” *École «Simulation Numérique en Matière Condensée»(Paris, 29-31 mai 2002)*, 2002.
- [16] A. B. Bortz, M. H. Kalos, and J. L. Lebowitz, “A new algorithm for monte carlo simulation of ising spin systems,” *Journal of Computational Physics*, vol. 17, no. 1, pp. 10–18, 1975.
- [17] A. F. Voter, “Introduction to the kinetic monte carlo method,” in *Radiation Effects in Solids*, pp. 1–23, Springer, 2007.
- [18] A. R. Kan and G. Timmer, “Stochastic methods for global optimization,” *American Journal of Mathematical and Management Sciences*, vol. 4, no. 1-2, pp. 7–40, 1984.
- [19] A. R. Kan and G. Timmer, “Stochastic global optimization methods part i : Clustering methods,” *Mathematical programming*, vol. 39, no. 1, pp. 27–56, 1987.
- [20] E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler, M. Moseler, and P. Gumbsch, “Structural relaxation made simple,” *Physical review letters*, vol. 97, no. 17, p. 170201, 2006.
- [21] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi, *et al.*, “Optimization by simulated annealing,” *science*, vol. 220, no. 4598, pp. 671–680, 1983.
- [22] P. Salamon, P. Sibani, and R. Frost, *Facts, conjectures, and improvements for simulated annealing*. Siam, 2002.

- [23] R. A. Austin, D. L. McDowell, and D. J. Benson, “Numerical simulation of shock wave propagation in spatially-resolved particle systems,” *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 14, no. 4, p. 537, 2006.
- [24] A. Kushima, X. Lin, J. Li, J. Eapen, J. C. Mauro, X. Qian, P. Diep, and S. Yip, “Computing the viscosity of supercooled liquids,” *The Journal of chemical physics*, vol. 130, no. 22, p. 224504, 2009.
- [25] F. Glover, “Future paths for integer programming and links to artificial intelligence,” *Computers & Operations Research*, vol. 13, no. 5, pp. 533–549, 1986.
- [26] D. Cvijovic and J. Klinowski, “Taboo search : an approach to the multiple minima problem,” *Science*, vol. 267, no. 5198, pp. 664–666, 1995.
- [27] M. V. Chubynsky, H. Vocks, G. Barkema, and N. Mousseau, “Exploiting memory in event-based simulations,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 352, no. 42, pp. 4424–4429, 2006.
- [28] D. Cvijović and J. Klinowski, “Taboo search : An approach to the multiple-minima problem for continuous functions,” in *Handbook of Global Optimization*, pp. 387–406, Springer, 2002.
- [29] A. Kara, O. Trushin, H. Yildirim, and T. S. Rahman, “Off-lattice self-learning kinetic monte carlo : application to 2d cluster diffusion on the fcc (111) surface,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 21, no. 8, p. 084213, 2009.
- [30] H. Xu, Y. N. Osetsky, and R. E. Stoller, “Simulating complex atomistic processes : On-the-fly kinetic monte carlo scheme with selective active volumes,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 13, p. 132103, 2011.
- [31] D. Konwar, V. J. Bhute, and A. Chatterjee, “An off-lattice, self-learning kinetic monte carlo method using local environments,” *The Journal of chemical physics*, vol. 135, no. 17, p. 174103, 2011.

- [32] F. El-Mellouhi, N. Mousseau, and L. J. Lewis, “Kinetic activation-relaxation technique : An off-lattice self-learning kinetic monte carlo algorithm,” *Physical Review B*, vol. 78, no. 15, p. 153202, 2008.
- [33] L. K. Béland, P. Brommer, F. El-Mellouhi, J.-F. Joly, and N. Mousseau, “Kinetic activation-relaxation technique,” *Physical Review E*, vol. 84, no. 4, p. 046704, 2011.
- [34] N. Mousseau, L. K. Béland, P. Brommer, J.-F. Joly, F. El-Mellouhi, E. Machado-Charry, M.-C. Marinica, and P. Pochet, “The activation-relaxation technique : Art nouveau and kinetic art,” *Journal of Atomic, Molecular, and Optical Physics*, vol. 2012, 2012.
- [35] McKay, “Practical graph isomorphism,” *Congr. Numer.*, vol. 30, no. 30, pp. pp. 45–87, 1981.
- [36] G. Barkema and N. Mousseau, “Event-based relaxation of continuous disordered systems,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 21, p. 4358, 1996.
- [37] R. Malek and N. Mousseau, “Dynamics of lennard-jones clusters : A characterization of the activation-relaxation technique,” *Physical Review E*, vol. 62, no. 6, p. 7723, 2000.
- [38] E. Machado-Charry, L. K. Béland, D. Caliste, L. Genovese, T. Deutsch, N. Mousseau, and P. Pochet, “Optimized energy landscape exploration using the ab initio based activation-relaxation technique,” *The Journal of chemical physics*, vol. 135, no. 3, p. 034102, 2011.
- [39] M.-C. Marinica, F. Willaime, and N. Mousseau, “Energy landscape of small clusters of self-interstitial dumbbells in iron,” *Physical Review B*, vol. 83, no. 9, p. 094119, 2011.
- [40] L. K. Béland, Y. Anahory, D. Smeets, M. Guihard, P. Brommer, J.-F. Joly, J.-C. Pothier, L. J. Lewis, N. Mousseau, and F. Schiettekatte, “Replenish and relax :

- Explaining logarithmic annealing in ion-implanted c-si,” *Physical Review Letters*, vol. 111, no. 10, p. 105502, 2013.
- [41] J.-F. Joly, L. K. Béland, P. Brommer, and N. Mousseau, “Contribution of vacancies to relaxation in amorphous materials : A kinetic activation-relaxation technique study,” *Physical Review B*, vol. 87, no. 14, p. 144204, 2013.
- [42] P. Brommer, L. K. Béland, J.-F. Joly, and N. Mousseau, “Understanding long-time vacancy aggregation in iron : A kinetic activation-relaxation technique study,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 13, p. 134109, 2014.
- [43] S. Plimpton, “Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics,” *Journal of computational physics*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, 1995.
- [44] K. Chenoweth, A. C. van Duin, and W. A. Goddard, “Reaxff reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 5, pp. 1040–1053, 2008.
- [45] A. C. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, “Reaxff : a reactive force field for hydrocarbons,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, no. 41, pp. 9396–9409, 2001.
- [46] A. C. Van Duin, A. Strachan, S. Stewman, Q. Zhang, X. Xu, and W. A. Goddard, “Reaxffsio reactive force field for silicon and silicon oxide systems,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 107, no. 19, pp. 3803–3811, 2003.
- [47] J. Tersoff, “New empirical model for the structural properties of silicon,” *Physical Review Letters*, vol. 56, no. 6, p. 632, 1986.
- [48] D. W. Brenner, “Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films,” *Physical Review B*, vol. 42, no. 15, p. 9458, 1990.
- [49] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, and S. B. Sinnott, “A second-generation reactive empirical bond order (rebo) potential energy

- expression for hydrocarbons,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 14, no. 4, p. 783, 2002.
- [50] A. Strachan, E. M. Kober, A. C. van Duin, J. Oxgaard, and W. A. Goddard III, “Thermal decomposition of rdx from reactive molecular dynamics,” tech. rep., DTIC Document, 2005.
- [51] Q. Zhang, T. Çağın, A. van Duin, W. A. Goddard III, Y. Qi, and L. G. Hector Jr, “Adhesion and nonwetting-wetting transition in the al/ α -al 2 o 3 interface,” *Physical Review B*, vol. 69, no. 4, p. 045423, 2004.
- [52] D. J. Wales, *Energy Landscapes : Applications to Clusters, Biomolecules and Glasses*. Cambridge University Press, 2003.
- [53] G. Barkema and N. Mousseau, “Event-Based Relaxation of Continuous Disordered Systems.,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 21, pp. 4358–4361, 1996.
- [54] D. J. Wales and J. P. Doye, “Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of lennard-jones clusters containing up to 110 atoms,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, no. 28, pp. 5111–5116, 1997.
- [55] A. F. Voter, “Hyperdynamics : Accelerated molecular dynamics of infrequent events,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 20, p. 3908, 1997.
- [56] S. Goedecker, “Minima hopping : An efficient search method for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems,” *J. Chem. Phys.*, vol. 120, pp. 9911–9917, 2004.
- [57] L. K. Béland, P. Brommer, F. El-Mellouhi, J.-F. Joly, and N. Mousseau, “Kinetic activation-relaxation technique,” *Phys. Rev. E*, vol. 84, no. 4, pp. 1–11, 2011.
- [58] D. Wales and H. Scheraga, “Review : Chemistry - global optimization of clusters, crystals, and biomolecules,” *Science*, vol. 285, pp. 1368–1372, 1999.

- [59] G. Rossi and R. Ferrando, “Searching for low-energy structures of nanoparticles : a comparison of different methods and algorithms,” *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 21, no. 8, p. 084208, 2009.
- [60] M. G. Evans and M. Polanyi, “Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 31, pp. 875–894, 1935.
- [61] R. P. Bell, “The theory of reactions involving proton transfers,” *Proc. R. Soc. A - Math. and Phys. Sci.*, vol. 154, no. 882, pp. 414–429, 1936.
- [62] R. A. Marcus, “Theoretical relations among rate constants, barriers, and broensted slopes of chemical reactions,” *J. Phys. Chem.*, vol. 72, no. 3, pp. 891–899, 1968.
- [63] S. Roy, S. Goedecker, and V. Hellmann, “Bell-evans-polanyi principle for molecular dynamics trajectories and its implications for global optimization,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 056707, 2008.
- [64] A. Kushima, X. Lin, and S. Yip, “Commentary on the temperature-dependent viscosity of supercooled liquids : a unified activation scenario,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, p. 504104, 2009.
- [65] I. Bahar and A. Rader, “Coarse-grained normal mode analysis in structural biology,” *Curr. Opin. in Struct. Biol.*, vol. 15, no. 5, pp. 586 – 592, 2005.
- [66] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*. Wiley, 1999.
- [67] M. A. Novotny, “Monte carlo algorithms with absorbing markov chains : Fast local algorithms for slow dynamics,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, pp. 1–5, Jan 1995.
- [68] M. Athènes, P. Bellon, and G. Martin, “Identification of novel diffusion cycles in b2 ordered phases by monte carlo simulation,” *Philos. Mag. A*, vol. 76, no. 3, pp. 565–585, 1997.

- [69] B. Puchala, M. L. Falk, and K. Garikipati, “An energy basin finding algorithm for kinetic monte carlo acceleration,” *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 13, p. 134104, 2010.
- [70] K. A. Fichthorn and Y. Lin, “A local superbasin kinetic Monte Carlo method,” *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 16, p. 164104, 2013.
- [71] L. Cao, G. Stoltz, T. Lelièvre, M.-C. Marinica, and M. Athènes, “Free energy calculations from adaptive molecular dynamics simulations with adiabatic reweighting,” *J. Chem. Phys.*, vol. 140, no. 10, pp. –, 2014.
- [72] F. Glover and M. Laguna, *Tabu Search*. Boston : Kluwer Academic Publishers, 1997.
- [73] M. V. Chubynsky, H. Vocks, G. T. Barkema, and N. Mousseau, “Exploiting memory in event-based simulations,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, pp. 4424–4429, 11 2006.
- [74] F. El-Mellouhi, N. Mousseau, and L. Lewis, “Kinetic activation-relaxation technique : An off-lattice self-learning kinetic Monte Carlo algorithm,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 15, pp. 1–4, 2008.
- [75] C. Grebner, J. Becker, D. Weber, and B. Engels, “Tabu search based global optimization algorithms for problems in computational chemistry,” *J. Cheminformatics*, vol. 4, no. S-1, p. P10, 2012.
- [76] A. B. Bortz, M. Kalos, and J. L. Lebowitz *J. Comp. Phys.*, vol. 17, pp. 10–18, 1975.
- [77] K. A. Fichthorn and W. H. Weinberg, “Theoretical foundations of dynamical monte carlo simulations,” *J. Chem. Phys.*, vol. 95, no. 2, pp. 1090–1096, 1991.
- [78] J.-F. Joly, L. K. Béland, P. Brommer, F. El-Mellouhi, and N. Mousseau, “Optimization of the Kinetic Activation-Relaxation Technique, an off-lattice and self-

- learning kinetic Monte-Carlo method,” *J. Phys. : Conf. Ser.*, vol. 341, p. 012007, 2012.
- [79] N. Mousseau, L. K. Béland, P. Brommer, J.-F. Joly, F. El-Mellouhi, E. Machado-Charry, M.-C. Marinica, and P. Pochet, “The Activation-Relaxation Technique : ART Nouveau and Kinetic ART,” *J. At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 2012, pp. 1–14, 2012.
- [80] B. D. McKay *Congr. Numer.*, vol. 30, pp. 45–87, 1981.
- [81] R. Malek and N. Mousseau, “Dynamics of lennard-jones clusters : A characterization of the activation-relaxation technique,” *Phys. Rev. E*, vol. 62, no. 6, pp. 7723–8, 2000.
- [82] E. Machado-Charry, L. K. Béland, D. Caliste, L. Genovese, T. Deutsch, N. Mousseau, and P. Pochet *J. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 3, p. 034102, 2011.
- [83] P. Brommer and N. Mousseau, “Comment on ‘?mechanism of void nucleation and growth in bcc fe : Atomistic simulations at experimental time scales ?’the validity of kinetic monte carlo (kmc) methods is based on the quality of the event cataloging process. in,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 219601, 2012.
- [84] L. K. Béland and N. Mousseau, “Long-time relaxation of ion-bombarded silicon studied with the kinetic activation-relaxation technique : Microscopic description of slow aging in a disordered system,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 21, p. 214201, 2013.
- [85] P. Brommer, L. K. Béland, J.-F. Joly, and N. Mousseau, “Understanding long-time vacancy aggregation in iron : A kinetic activation-relaxation technique study,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 13, p. 134109, 2014.
- [86] G. Ackland, M. Mendelev, D. Srolovitz, S. Han, and A. Barashev, “Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in α -iron,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 27, p. S2629, 2004.

- [87] F. H. Stillinger and T. A. Weber, “Computer simulation of local order in condensed phases of silicon,” *Phys. Rev. B*, vol. 31, no. 8, p. 5262, 1985.
- [88] H. Xu, R. E. Stoller, and Y. N. Osetsky, “Cascade defect evolution processes : Comparison of atomistic methods,” *J. Nucl. Mat.*, 2013.
- [89] S. T. Chill and G. Henkelman, “Molecular dynamics saddle search adaptive kinetic monte carlo,” *J. Chem. Phys.*, vol. 140, no. 21, p. 214110, 2014.
- [90] Y. Fan, A. Kushima, S. Yip, and B. Yildiz, “Mechanism of void nucleation and growth in bcc fe : Atomistic simulations at experimental time scales,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 12, 2011.
- [91] H. Kallel, N. Mousseau, and F. Schiettekatte, “Evolution of the Potential-Energy Surface of Amorphous Silicon,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 4, pp. 1–4, 2010.
- [92] S. Goedecker, W. Hellmann, and T. Lenosky, “Global minimum determination of the born-oppenheimer surface within density functional theory,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 5, p. 055501, 2005.
- [93] S. Kazachenko and A. J. Thakkar, “Improved minima-hopping. tip4p water clusters,(h₂o) *n* with *n* 37,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 476, no. 1, pp. 120–124, 2009.
- [94] M. Sicher, S. Mohr, and S. Goedecker, “Efficient moves for global geometry optimization methods and their application to binary systems,” *J. Chem. Phys.*, vol. 134, p. 044106, 2011.
- [95] M.-J. Caturla, T. D. de La Rubia, L. Marques, and G. Gilmer, “Ion-beam processing of silicon at kev energies : A molecular-dynamics study,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 23, p. 16683, 1996.
- [96] R. Karmouch, Y. Anahory, J.-F. Mercure, D. Bouilly, M. Chicoine, G. Bentoumi, R. Leonelli, Y. Wang, and F. Schiettekatte, “Damage evolution in low-energy ion implanted silicon,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 7, p. 075304, 2007.

- [97] J.-C. Pothier, F. Schiettekatte, and L. J. Lewis, "Flowing damage in ion-implanted amorphous silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 23, p. 235206, 2011.
- [98] Y. MANEGLIA, "Analyse en profondeur des défauts de l'interface si-sio₂ par la technique du pompage de charges," *Ph.D these*, 2004.
- [99] R. R. Schaller, "Moore's law : past, present and future," *Spectrum, IEEE*, vol. 34, no. 6, pp. 52–59, 1997.
- [100] D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. Baumann, K. Evans-Lutterodt, and G. Timp, "The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides," *Nature*, vol. 399, no. 6738, pp. 758–761, 1999.
- [101] T. Inokuma, Y. Wakayama, T. Muramoto, R. Aoki, Y. Kurata, and S. Hasegawa, "Optical properties of si clusters and si nanocrystallites in high-temperature annealed siox films," *Journal of applied physics*, vol. 83, no. 4, pp. 2228–2234, 1998.
- [102] B. Garrido, M. Lopez, O. Gonzalez, A. Perez-Rodriguez, J. Morante, and C. Bonafos, "Correlation between structural and optical properties of si nanocrystals embedded in sio : The mechanism of visible light emission," *Applied Physics Letters*, vol. 77, p. 3143, 2000.
- [103] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. Anthony, "High- κ gate dielectrics : Current status and materials properties considerations," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 10, pp. 5243–5275, 2001.
- [104] A. Gurevich, M. Weldon, Y. Chabal, R. Opila, and J. Sapjeta, "Thermal evolution of impurities in wet chemical silicon oxides," *Applied physics letters*, vol. 74, no. 9, pp. 1257–1259, 1999.
- [105] H. Fukuda, M. Yasuda, T. Iwabuchi, S. Kaneko, T. Ueno, and I. Ohdomari, "Process dependence of the sio₂/si (100) interface trap density of ultrathin sio₂ films," *Journal of applied physics*, vol. 72, no. 5, pp. 1906–1911, 1992.

- [106] M. Weldon, K. Queeney, Y. Chabal, B. Stefanov, and K. Raghavachari, "Mechanistic studies of silicon oxidation," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 17, no. 4, pp. 1795–1802, 1999.
- [107] I. Ohdomari, T. Mihara, and K. Kai, "Computer simulation of high-resolution transmission electron microscopy images of si/sio₂ interfaces," *Journal of applied physics*, vol. 59, no. 8, pp. 2798–2802, 1986.
- [108] J. Wager and C. Wilmsen, "Auger analysis of ultrathin sio₂ layers on silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 50, no. 2, pp. 874–880, 1979.
- [109] P. Grunthaner, M. H. Hecht, F. Grunthaner, and N. Johnson, "The localization and crystallographic dependence of si suboxide species at the sio₂/si interface," *Journal of applied physics*, vol. 61, no. 2, pp. 629–638, 1987.
- [110] G. Hollinger and F. Himpsel, "Multiple-bonding configurations for oxygen on silicon surfaces," *Physical Review B*, vol. 28, pp. 3651–3653, 1983.
- [111] M. Chander, Y. Li, J. Patrin, and J. Weaver, "Si (100)-(2 × 1) surface defects and dissociative and nondissociative adsorption of h₂ o studied with scanning tunneling microscopy," *Physical Review B*, vol. 48, no. 4, p. 2493, 1993.
- [112] E. da Silva, E. de Vasconcelos, and B. Stošić, "Monte carlo study of interfacial silicon suboxide layers and oxidation kinetics," *Applied surface science*, vol. 190, no. 1-4, pp. 30–34, 2002.
- [113] U. Khalilov, G. Pourtois, A. van Duin, and E. Neyts, "On the c-sil a-sio₂ interface in hyperthermal si oxidation at room temperature," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 41, pp. 21856–21863, 2012.
- [114] Y. Tu and J. Tersoff, "Structure and energetics of the si-sio₂ interface," *arXiv preprint cond-mat/9903424*, 1999.

- [115] I. Ohdomari, H. Akatsu, Y. Yamakoshi, and K. Kishimoto, "Study of the interfacial structure between si (100) and thermally grown sio₂ using a ball-and-spoke model," *Journal of applied physics*, vol. 62, no. 9, pp. 3751–3754, 1987.
- [116] G. Hollinger and F. Himpsel, "Probing the transition layer at the sio₂-si interface using core level photoemission," *Applied Physics Letters*, vol. 44, no. 1, pp. 93–95, 1984.
- [117] F. Himpsel, F. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. Yarmoff, and G. Hollinger, "Microscopic structure of the sio₂/si interface," *Physical review B*, vol. 38, no. 9, p. 6084, 1988.
- [118] A. Bongiorno and A. Pasquarello, "Validity of the bond-energy picture for the energetics at si-sio₂ interfaces," *Physical Review B*, vol. 62, no. 24, p. R16326, 2000.
- [119] J. Oh, H. Yeom, Y. Hagimoto, K. Ono, M. Oshima, N. Hirashita, M. Nywa, A. Toriumi, and A. Kakizaki, "Chemical structure of the ultrathin sio₂/si (100) interface : An angle-resolved si 2p photoemission study," *Physical Review B*, vol. 63, no. 20, p. 205310, 2001.
- [120] A. Ourmazd, D. Taylor, J. Rentschler, and J. Bevk, "Si→sio₂ transformation : Interfacial structure and mechanism," *Physical review letters*, vol. 59, pp. 213–216, 1987.
- [121] T. Uchiyama, T. Uda, and K. Terakura, "Initial oxide-growth process on the si (100) surface," *Surface science*, vol. 433, pp. 896–899, 1999.
- [122] K. Kato, H. Kajiyama, S. Heike, T. Hashizume, and T. Uda, "Atomic wire oxidation of h-terminated si (100)-(2× 1) : Domino reaction via oxidation and h migration," *Physical Review Letters*, vol. 86, no. 13, p. 2842, 2001.
- [123] K. Kato and T. Uda, "Chemisorption of a single oxygen molecule on the si (100) surface : Initial oxidation mechanisms," *Physical Review B*, vol. 62, no. 23, p. 15978, 2000.

- [124] A. Hemeryck, N. Richard, A. Estève, and M. Djafari Rouhani, “Diffusion of oxygen atom in the topmost layer of the si (100) surface : Structures and oxidation kinetics,” *Surface science*, vol. 601, no. 11, pp. 2339–2343, 2007.
- [125] Y. J. Chabal, *Fundamental aspects of silicon oxidation*, vol. 46. Springer, 2001.
- [126] W. Kaiser, P. H. Keck, and C. Lange, “Infrared absorption and oxygen content in silicon and germanium,” *Physical Review*, vol. 101, no. 4, p. 1264, 1956.
- [127] U. Gösele and T. Tan, “Oxygen diffusion and thermal donor formation in silicon,” *Applied Physics A*, vol. 28, no. 2, pp. 79–92, 1982.